

# ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В КОНТРОЛЕ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ

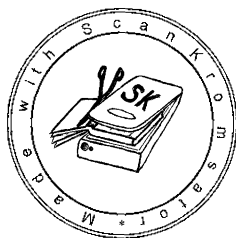
---

# ELECTROANALYTICAL METHODS in Chemical and Environmental Analysis

---

Edited by  
Robert Kalvoda

UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry  
The J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, Czechoslovakia



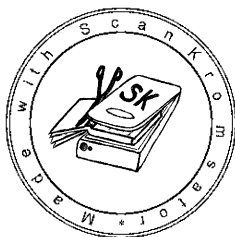
PLENUM PRESS • NEW YORK AND LONDON  
SNTL • PUBLISHERS OF TECHNICAL LITERATURE, PRAGUE

# ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНТРОЛЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

---

Перевод с английского  
канд. хим. наук В.И. Игнатова

под редакцией  
докт. хим. наук Е.Я. Неймана



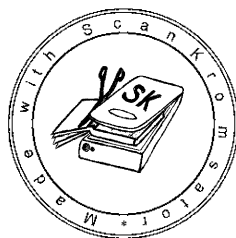
МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1990

Электроаналитические методы в контроле окружающей среды/Р. Кальвода, Я. Зыка, К. Штулик и др. Пер. с англ. Под ред. Е. Я. Неймана. — М.: Химия, 1990. — 240 с. ISBN 5—7245—0373—5

Рассмотрены электроаналитические методы (вольтамперометрия в прямом и инверсионном вариантах, потенциометрия с ионселективными электродами, кулонометрия и кондуктометрия), наиболее перспективные в анализе объектов окружающей среды и биологических материалов. Приведены основные характеристики методов, условия их оптимального применения, эксплуатационные и экономические показатели. Описаны автоматические анализаторы и средства мониторинга загрязнений окружающей среды, показаны возможности электрохимических детекторов в проточных аналитических системах, в том числе в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для специалистов в области электроаналитической химии, а также биологов, гидрохимиков и медицинских работников, занимающихся проблемами контроля и охраны окружающей среды; полезна для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Табл. 4. Ил. 56. Библиогр. 658 назв.



9 1707000000—078  
050(01)—90 78—90

© 1987 Robert Kalvoda (Editor)

ISBN 5—7245—0373—5 (СССР)

© Перевод на русский язык,  
В. И. Игнатов, 1990

ISBN 0—306—41799—5 (США)

© Предисловие, примечания,  
Е. Я. Нейман, 1990

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Предисловие редактора русского перевода . . . . .                                       | 9  |
| Предисловие редактора английского издания . . . . .                                     | 11 |
| Список принятых сокращений и условных обозначений . . . . .                             | 12 |
| 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ — Р. Кальвода . . . . .  | 13 |
| <i>Библиографический список</i> . . . . .   | 14 |
| 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ. — Я. Зыка . . . . .                   | 15 |
| 3. РОЛЬ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ. — Р. Кальвода . . . . . | 20 |
| 3.1. Введение . . . . .   | 20 |
| 3.2. Вольтамперометрия (полярография) . . . . .   | 22 |
| 3.3. Потенциометрия . . . . .   | 24 |
| 3.4. Кулонометрия . . . . .   | 26 |
| 3.5. Кондуктометрия . . . . .   | 27 |
| 3.6. Прочие электроаналитические методы . . . . .                                       | 28 |
| <i>Библиографический список</i> . . . . .   | 29 |
| 4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. — Р. Кальвода . . . . .           | 30 |
| 4.1. Введение. Классическая полярография . . . . .                                      | 30 |
| 4.2. Усовершенствованные полярографические методы . . . . .                             | 31 |
| 4.3. Электрохимический инверсионный анализ . . . . .                                    | 34 |
| 4.4. Электроды в полярографии и вольтамперометрии . . . . .                             | 34 |
| 4.5. Полярография и ее роль в охране окружающей среды . . . . .                         | 35 |
| 4.6. Примеры применения полярографии в охране окружающей среды . . . . .                | 40 |
| 4.6.1. Определение неорганических веществ . . . . .                                     | 41 |
| 4.6.2. Определение органических соединений . . . . .                                    | 45 |
| 4.6.3. Использование адсорбционных явлений . . . . .                                    | 54 |
| 4.7. Сочетание полярографии с высокоэффективной жидкостной хроматографией . . . . .     | 56 |
| <i>Библиографический список</i> . . . . .   | 57 |
| 5. ИНВЕРСИОННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ИЭА). — М. Копаница, Ф. Опекар . . . . .      | 60 |
| 5.1. Введение . . . . .   | 60 |
| 5.2. Методы ИЭА и условия их применения . . . . .                                       | 61 |
| 5.2.1. Предварительное электролитическое концентрирование . . . . .                     | 61 |
| 5.2.2. Электрохимическое растворение . . . . .  | 62 |
| 5.3. Выбор экспериментальных условий . . . . .  | 64 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.3.1. Пробоподготовка   | 64  |
| 5.3.2. Электроды   | 65  |
| 5.3.3. Электролизные ячейки  | 67  |
| 5.4. Аппаратура и автоматизация ИЭА  | 68  |
| 5.4.1. Автоматизация процедуры анализа   | 69  |
| 5.4.2. Автоматизация обработки экспериментальных данных                                | 70  |
| 5.4.3. Автоматизация перемещения проб  | 71  |
| 5.5. Области применения методов ИЭА  | 71  |
| 5.6. Определение следов металлов в водах   | 71  |
| 5.6.1. Отбор и предварительная подготовка проб   | 72  |
| 5.6.2. Фильтрация проб природных вод   | 73  |
| 5.6.3. Хранение фильтрованных проб   | 73  |
| 5.7. Лаборатория следового анализа   | 74  |
| 5.7.1. Подготовка посуды   | 74  |
| 5.7.2. Дистиллированная вода   | 75  |
| 5.8. Устранение источников загрязнений проб в ИЭА                                      | 75  |
| 5.9. Обработка проб перед анализом   | 76  |
| 5.9.1. Подготовка проб воды после фильтрации   | 76  |
| 5.9.2. Фильтры   | 77  |
| 5.10. Выбор варианта ИЭА   | 78  |
| 5.11. Выбор рабочего электрода   | 78  |
| 5.12. Выбор условий стадии определения   | 79  |
| 5.13. Определение отдельных металлов   | 80  |
| 5.14. Роль ИЭА в speciation-анализе при определении тяжелых металлов в природных водах | 82  |
| 5.15. Применение ИЭА в анализе биологических объектов                                  | 84  |
| 5.16. Определение органических соединений  | 86  |
| Библиографический список   | 88  |
| <b>6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ.</b> — <i>И. Веселы, К. Штулик</i>  | 90  |
| 6.1. Введение  | 90  |
| 6.2. Состояние современных методов анализа с применением ИСЭ                           | 92  |
| 6.3. Определение азотсодержащих соединений   | 93  |
| 6.3.1. Компоненты системы $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$                                  | 94  |
| 6.3.2. Оксиды азота $\text{NO}_x$  | 96  |
| 6.3.3. Нитраты   | 96  |
| 6.3.4. Общий азот  | 98  |
| 6.4. Определение серосодержащих соединений   | 98  |
| 6.4.1. Сульфиды и сероводород  | 99  |
| 6.4.2. Диоксид серы и сульфит-ионы   | 101 |
| 6.4.3. Сульфат-ионы  | 103 |
| 6.4.4. Общая сера  | 104 |
| 6.5. Определение остаточного хлора и общего содержания окислителей                     | 105 |
| 6.6. Определение тяжелых металлов  | 106 |
| 6.7. Определение цианидов и цианогенов   | 107 |
| 6.8. Определение фтороводорода и фторид-ионов  | 110 |
| 6.9. Определение поверхностно-активных веществ   | 112 |
| Библиографический список   | 113 |
| <b>7. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ.</b> — <i>И. Фекса</i>                                 | 115 |
| 7.1. Введение  | 115 |
| 7.2. Полупроводниковые сенсоры оксидного типа  | 118 |

|   |     |
|---|-----|
| 7.3. Ионселективные транзисторы типа МОП — ИСПТ . . . . .   | 123 |
| 7.4. Химически чувствительные транзисторы типа МОП — ХЧПТ . . . . .   | 125 |
| 7.5. Сенсоры, основанные на контактных явлениях на границе раздела фаз . . . . .  | 128 |
| 7.6. Примеры практического применения сенсоров . . . . .  | 130 |
| Библиографический список . . . . .  | 133 |
| <br>8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ. — И. Теныгл . . . . .                           | 134 |
| 8.1. Введение . . . . .   | 134 |
| 8.2. Некоторые особенности проведения определений . . . . .   | 135 |
| 8.3. Основные компоненты средств непрерывного контроля (мониторов) . . . . .  | 137 |
| 8.4. Пробоотбор и обработка проб . . . . .  | 137 |
| 8.5. Градуировка и градуировка начала отсчета (нуля) . . . . .  | 139 |
| 8.6. Приготовление градуировочных смесей . . . . .  | 140 |
| 8.7. Предварительная абсорбция . . . . .  | 141 |
| 8.8. Основы процессов измерения . . . . .   | 142 |
| 8.8.1. Потенциометрия . . . . .   | 142 |
| 8.8.2. Вольтамперометрия . . . . .  | 143 |
| 8.8.3. Электроды с пленкой электролита . . . . .  | 143 |
| 8.8.4. Пористые электроды . . . . .   | 145 |
| 8.8.5. Электроды, закрытые мембраной . . . . .  | 146 |
| 8.8.6. Кулонометрия . . . . .   | 148 |
| 8.8.7. Гальванический анализ . . . . .  | 150 |
| 8.8.8. Автоматизированные электрохимические титраторы . . . . .   | 151 |
| 8.9. Определение различных загрязнений . . . . .  | 152 |
| 8.9.1. Диоксид серы . . . . .   | 152 |
| 8.9.2. Сероводород и серосодержащие соединения . . . . .  | 155 |
| 8.9.3. Оксиды азота . . . . .   | 155 |
| 8.9.4. Моноксид углерода . . . . .  | 157 |
| 8.9.5. Фотохимические окислители . . . . .  | 158 |
| 8.9.6. Хлор . . . . .   | 159 |
| 8.9.7. Цианогены . . . . .  | 159 |
| 8.9.8. Прочие газы . . . . .  | 160 |
| Библиографический список . . . . .  | 160 |
| <br>9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ДРУГИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМ. — А. Троянec . . . . . | 164 |
| 9.1. Введение . . . . .   | 164 |
| 9.2. Проточные аналитические системы . . . . .  | 164 |
| 9.3. Электрохимические методы детектирования . . . . .  | 165 |
| 9.3.1. Потенциометрическое детектирование . . . . .   | 165 |
| 9.3.1.1. Ионселективные электроды . . . . .   | 165 |
| 9.3.1.2. Редокс-электроды . . . . .   | 167 |
| 9.3.1.3. Электроды второго рода . . . . .   | 168 |
| 9.3.2. Вольтамперометрическое детектирование . . . . .  | 168 |
| 9.3.2.1. Селективность . . . . .  | 168 |
| 9.3.2.2. Чувствительность . . . . .   | 169 |
| 9.3.2.3. Линейность динамического интервала . . . . .   | 170 |
| 9.3.2.4. Стабильность и воспроизводимость отклика . . . . .   | 170 |
| 9.3.2.5. Динамическое поведение отклика детектора . . . . .   | 171 |
| 9.3.2.6. Детекторы . . . . .  | 172 |

|  |     |
|--|-----|
| 9.3.2.6.1. Детекторы с ртутными электродами . . . . .  | 172 |
| 9.3.2.6.2. Детекторы с твердыми электродами . . . . .  | 174 |
| 9.4. Области применения проточных детекторов . . . . .   | 177 |
| <i>Библиографический список . . . . .</i>  | 178 |
| <b>10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕ-</b><br><b>МАХ. — Л. Шерак . . . . .</b>  | 180 |
| 10.1. Введение . . . . .   | 180 |
| 10.2. Методы мониторинга и сенсоры . . . . .   | 181 |
| 10.2.1. Ртутный капаящий электрод . . . . .  | 182 |
| 10.2.2. Сенсоры, отличающиеся от ртутного капаящего электрода  | 189 |
| <i>Библиографический список . . . . .</i>  | 196 |
| <b>11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ В ОТКРЫ-</b><br><b>ТЫХ ВОДОЕМАХ. — Я. Чап, Я. Покорны, Л. Шерак . . . . .</b>  | 197 |
| 11.1. Процессы, протекающие в водоемах . . . . .   | 197 |
| 11.2. Методы измерения . . . . .   | 204 |
| 11.3. Оценка экологической ситуации . . . . .  | 207 |
| <i>Библиографический список . . . . .</i>  | 208 |
| <b>12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ</b><br><b>ВОД. — П. Хофманн . . . . .</b>   | 208 |
| 12.1. Введение . . . . .   | 208 |
| 12.2. Методы определения токсичности воды . . . . .  | 210 |
| 12.2.1. Основной аналитический процесс . . . . .   | 211 |
| 12.2.2. Пробоподготовка для определения токсичности . . . . .  | 213 |
| 12.3. Метод измерений . . . . .  | 214 |
| 12.3.1. Принцип действия анализатора типа I . . . . .  | 214 |
| 12.3.2. Принцип действия анализатора типа II . . . . .   | 217 |
| 12.3.3. Принцип действия анализатора типа III . . . . .  | 218 |
| 12.4. Результаты измерений . . . . .   | 222 |
| <b>13. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛОГОВЫХ СХЕМ В КОНСТРУКЦИЯХ</b><br><b>ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ В ЛАБО-</b><br><b>РАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ. — Ф. Опекар . . . . .</b> | 225 |
| 13.1. Введение . . . . .   | 225 |
| 13.2. Источники напряжения и тока . . . . .  | 227 |
| 13.3. Измерение напряжения . . . . .   | 228 |
| 13.3.1. Автоматическое потенциометрическое титрование . . . . .  | 230 |
| 13.3.2. Потенциометрический инверсионный анализ . . . . .  | 232 |
| 13.4. Измерение тока и заряда . . . . .  | 233 |
| 13.5. Измерение сопротивления . . . . .  | 236 |
| 13.6. Модульные системы с операционными усилителями . . . . .  | 238 |
| <i>Библиографический список . . . . .</i>  | 238 |



---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Проблема охраны окружающей среды в последние годы приобрела глобальный характер, и нет ни одного региона земного шара, ни одного государства, где бы не звучал предостерегающий сигнал: «Люди! Жизнь на земле в опасности!». Эту опасность, порожденную самой человеческой цивилизацией на пути ее научно-технического прогресса, пока еще можно исключить или, по крайней мере, отдалить в будущее, но для этого необходимы постоянные целенаправленные усилия всех государств планеты по устранению источников загрязнений окружающей среды и подавлению воздействий этих загрязнений на флору и фауну планеты.

Защита окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль (мониторинг) множества объектов, включая многочисленные виды вод (поверхностных, морских, речных, озерных), воздушные массы (в том числе аэрозоли, пыли, туманы, дымы), почвы, растения, сельскохозяйственную продукцию, живые организмы и биологические объекты. Только данные аналитического контроля способны дать людям нить к управлению чистотой окружающей среды и указать момент необходимого вмешательства для ее защиты.

Предлагаемая советскому читателю книга как раз и посвящена одному из современных направлений аналитического контроля объектов окружающей среды — электроаналитическим методам, обладающим определенными преимуществами перед другими методами анализа, применяемыми для аналогичных целей. Прежде всего, электроаналитические методы способны обеспечить определение огромной номенклатуры неорганических и органических экологически опасных веществ с чувствительностью, удовлетворяющей требованиям к предельно допустимым содержаниям этих веществ в объектах окружающей среды. Далее, электроаналитические методы, благодаря своей многовариантности, отличаются селективностью определений, способностью к распознаванию различных физико-химических форм нахождения контролируемых веществ

в различных матрицах, высокими метрологическими показателями в широких интервалах варьирования определяемых компонентов. Эти методы, как правило, характеризуются быстротой отклика на изменения состава окружающей среды, легко поддаются автоматизации и дистанционному управлению. И, наконец, электроаналитические методы не требуют дорогостоящего аналитического оборудования, используют малогабаритные приборы и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. Все перечисленные достоинства электроаналитических методов получили отражение в настоящей книге, где приведено множество реальных примеров их успешного применения для решения задач контроля окружающей среды.

Авторы книги — коллектив электроаналитиков ЧССР — страны, в которой уровень электроаналитических разработок находится на самом высоком научном и техническом уровне, поэтому из книги можно получить полное представление о современном состоянии и дальнейших перспективах развития данной области контроля окружающей среды. При этом книга рассчитана на читателей, не обладающих специальной подготовкой в области электроаналитической химии, и представленный в ней материал легко может быть усвоен и принят на вооружение биологами, клиницистами, гидрологами и другими специалистами, посвятившими себя проблемам охраны окружающей среды.

Для советского читателя книга представляется особенно полезной, поскольку школа советских электроаналитиков относится к одной из самых передовых в мире и накопила богатый опыт по реализации электроаналитических методов во многих отраслях народного хозяйства. Кроме того, именно электроаналитическое приборостроение в СССР находится в наиболее развитом состоянии и способно обеспечить аппаратурную базу для контроля окружающей среды. Книга может стать незаменимым источником информации не только для работающих в области охраны окружающей среды, но и для студентов и аспирантов, специализирующихся в данной области.

*Е. Я. Нейман*

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АНГЛИЙСКОГО ИЗДАНИЯ

Электроаналитические методы играют важную роль в аналитической химии, поскольку для них характерны высокая чувствительность, низкие пределы обнаружения, простота и относительно невысокая стоимость аппаратного оформления, широкая область применения, быстрая приспособляемость к новым объектам анализа. Эти методы находят применение во всех областях науки и техники там, где возникает потребность в химическом анализе. Перечисленные выше достоинства электроаналитических методов приобретают особое значение, когда речь идет об охране окружающей среды, не возможной без массового применения инструментальных методов контроля при помощи сети систем мониторинга, охватывающих всю планету. Электроаналитические методы применимы к анализу и определению огромной номенклатуры химических веществ не только при контроле окружающей среды, но и во многих других случаях.

Настоящая книга дает представление о современном состоянии таких электроаналитических методов, как полярография, вольтамперометрия, потенциометрия с ионселективными электродами и т. д. Наряду с общими вопросами, в книге оценены возможности электроаналитических методов при непрерывном контроле содержаний различных веществ, влияющих на здоровье человека и состояние окружающей среды.

*Р. Кальвода*

---

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия  
БПК — биологическое потребление кислорода  
БПК<sub>5</sub> — биологическое потребление кислорода в течение 5 суток  
БРКЭ — ртутный электрод типа «висячая капля»  
ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография  
ДИП — дифференциальная импульсная полярография  
ИСПТ — ионселективный полевой транзистор  
ИСЭ — ионселективный электрод  
ИЭА — инверсионный электроанализ  
НИП — нормальная импульсная полярография  
ПАВ — поверхностно-активное вещество  
ПВХ — поливинилхлорид  
ПДК — предельно допустимая концентрация  
ПИА — проточно-инжекционный анализ  
р. к. э. — ртутный капающий электрод  
РОВ — растворенные органические вещества  
РПЭ — ртутный пленочный электрод  
СтРЭ — статический ртутный электрод  
ССУ — сетчатый стеклогуглерод  
ХЧПТ — химически чувствительный полевой транзистор  
ЭЗМ — электроды, закрытые мембраной  
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс  
ЯМР — ядерный магнитный резонанс  
 $E_{1/2}$  — потенциал полуволны, В  
 $E_n$  — потенциал пика, В  
 $E_{n/2}$  — потенциал полупика, В  
 $i_n$  — ток пика, А  
 $t_s$  — время электролиза, с или мин

---

*«Природные богатства планеты, включая воздух, воду, землю, флору, фауну и особенно все виды природных экосистем, должны быть сохранены для пользы настоящих и будущих поколений с помощью тщательного планирования и совершенствования управления».*

Из Декларации Конференции ООН по окружающей среде. Стокгольм, июнь, 1972.

## 1. ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ

Р. Кальвода

Одной из важнейших проблем, стоящих перед человечеством в век научно-технического прогресса, наряду с сохранением мира на Земле, является охрана окружающей среды. Эта тема уже обсуждалась многократно и всесторонне, так что нет необходимости делать это еще раз.

Огромное число самых разных областей науки — медицина, биология, физика, химия, в том числе электрохимия, имеют непосредственное отношение к решению обсуждаемой проблемы, причем электрохимия играет тут не последнюю роль. Помимо аналитических аспектов, которые рассматриваются в настоящей книге, электрохимия находит применение для удаления токсичных веществ, а также других продуктов и загрязнений, поступающих в окружающую среду в результате интенсификации промышленного производства (металлургия, химическая и пищевая промышленность, энергетика и т. д.), что в первую очередь сказывается на качестве сельскохозяйственной продукции и состоянии коммунальной гигиены. Электрохимия может также оказаться полезной для снижения уровня содержаний ряда нежелательных веществ или полного предотвращения их появления в окружающей среде, например, за счет безотходных технологий, особенно в химической промышленности и родственных ей областях. Более того, электрохимия может и, по всей вероятности, будет воздействовать на развиваемые способы получения энергии и все виды транспорта, которые являются основными поставщиками загрязнений в окружающую среду. Все эти и другие общие вопросы подробно обсуждены в ряде монографий [1—4].

В настоящей книге рассмотрены возможности электрохимии как основы аналитических методов при мониторинге содержания различных веществ, загрязняющих или воздействующих на окружающую среду и образующихся в результате интенсивной и многообразной деятельности людей, обусловленной техническим прогрессом. Для электроаналитических методов характер-

ны необычайно широкие области применения: от определения следов тяжелых металлов в водах или атмосферных аэрозолях до идентификации органических веществ, с которыми мы постоянно контактируем в среде обитания.

Особенно велики возможности полярографии, которая позволяет определять многие из особо вредных загрязнений, перечисленных, например, в работе [5]. Немалый интерес представляет тот факт, что более двух третей веществ, приведенных в Четвертом ежегодном отчете по канцерогенам [6], могут быть определены полярографически. Одним из преимуществ электроаналитических методов является их относительная простота и невысокая стоимость применяемой аппаратуры, которая часто может функционировать в полевых условиях и которая не требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Это существенно при современной тенденции создавать многочисленные аналитические лаборатории мониторинга загрязнений окружающей среды, работающие по региональным, национальным или всемирным программам охраны окружающей среды.

В последующих главах книги обсуждается использование отдельных электроаналитических методов в решении проблем охраны окружающей среды. Особое внимание уделено апробированным методам и освоенным областям их применения. В последних главах обсуждаются также некоторые возможности электроаналитических методов при решении экологических проблем.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bockris J. O'M. (Ed.): *Electrochemistry of Cleaner Environment*. Plenum Press, New York 1971.
2. Bockris J. O'M. (Ed.): *Environmental Chemistry*. Plenum Press, New York 1977.
3. Balej J. (Ed.): *Electrochemistry and the Environment* (in Czech). Academia, Prague 1982.
4. Kalvoda R., Parsons R. (Eds): *Electrochemistry in Research and Development*. Plenum Press, New York 1986.
5. Keith L. H., Telliard W. A.: *Environment. Sci. Technol.* 13, 416 (1979).
6. Fourth Annual Report on Carcinogens, US Department of Health and Human Services, USA, 1985.

---

---

## 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Я. Зыка*

Одной из наиболее важных проблем из решаемых на Земле, наряду с изысканием новых пищевых и энергетических ресурсов, является охрана окружающей среды и создание условий для ее улучшения экологически оптимальным путем в целях дальнейшего развития человечества.

Человеческий интеллект достиг в науке и технике столь высокого уровня развития, что, в соответствии с законом равновесия, который справедлив не только применительно к химии и другим естественным наукам, но и к человечеству в целом, привел к нарушению взаимоотношений людей с природой, и ныне технический прогресс начал оборачиваться против его творцов.

Большинство людей ощущает, и объективный опыт в определенной мере это подтверждает, что химия причастна к нарушению упомянутого равновесия; вместе с тем химия обеспечивает нас множеством полезных в нашей жизни вещей. Парадоксально, но развитие химии, неотделимое от развития общества с его сегодняшним высоким жизненным уровнем, часто приводит к загрязнению атмосферы, вод, почв и, следовательно, косвенному загрязнению растительной и животной пищи с неблагоприятными последствиями для людей, флоры и фауны в целом. Однако человек пока еще способен восстановить утраченное равновесие.

Химии принадлежит одна из главных ролей в охране окружающей среды и экологии, а аналитическая химия представляется в этом плане важнейшей из химических дисциплин, так как именно она позволяет выявить проблемы, на решении которых следует сконцентрировать усилия, даже в тех случаях, когда сама она не в состоянии решить эти проблемы. Как обнаружилось в результате недавних медико-биологических исследований, некоторые неорганические и органические соединения вредно влияют на человеческий организм в заметно меньших количествах, чем это предполагалось несколько десятилетий назад. Поэтому необходима разработка новых аналитических методов и методик на их основе, обеспечивающих детектирование и определение этих соединений с более высокой точностью, в более широких интервалах определяемых содержаний, более чувствительных и селективных, чем это было ранее, при условии невысоких финансовых затрат, чтобы такие мето-

дики можно было использовать не только при научных исследованиях, но и в широкомасштабном серийном аналитическом контроле. Получаемые по этим методикам большие выборки результатов анализов должны обрабатываться средствами современной вычислительной техники, и полученные оценки необходимо оперативно вводить в соответствующие нормативно-технические документы по охране окружающей среды.

Как естественный отклик на эти требования за последние годы сформировалась новая область химического анализа, которую можно назвать «аналитической химией окружающей среды», и которая включает в себя, как одно из специфичных направлений, «электроаналитическую химию окружающей среды». Можно предположить, что данное и родственные ему направления будут способствовать формированию более широкой дисциплины — «экоаналитической химии».

Химик-аналитик, получивший разностороннюю подготовку по аналитической химии и хорошо ориентирующийся в инструментальных методах анализа, основах биологии и в проблемах экологии, будет способен сформулировать общие подходы к решению конкретной «экоаналитической» задачи, наработать необходимые аналитические данные, подтверждающие целесообразность решения этой задачи, а также наметить пути возможного ее решения.

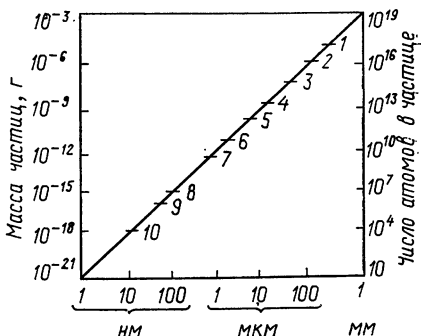
Аналитическая химия — старейшая среди химических дисциплин. Фундаментальные открытия в области стехиометрии и многие химические законы явились результатом аналитических исследований. Значимость достижений аналитической химии подтверждена неоднократным присуждением Нобелевских премий за открытия и разработки новых методов анализа, в том числе и полярографии. В настоящее время аналитическая химия — это не только одна из химических дисциплин, но и самостоятельная область науки, выявляющая пути комплексного использования достижений общей химии, а также физики, биологии, математики, метрологии и различных технических наук с целью определения качественного и количественного состава веществ, их структуры, и устанавливающая пути оптимизации условий экспериментов и комбинирования методов для получения необходимых данных.

Однако если современную аналитическую химию рассматривать в более узком практическом смысле, то наиболее важными остаются ответы на вопросы «что?» и «сколько?» (тогда как при расширенной трактовке концепции этой дисциплины, напротив, требуют ответа вопросы «как?» и «почему?», особенно при изучении механизма химических реакций), и главной задачей остается разработка новых, более чувствительных, точных, селективных и не слишком дорогостоящих методов анализа.



Рис. 2.1. Соотношение между размерами частиц некоторых объектов, их массой и числом атомов в них:

1 — морской песок; 2 — цемент; 3 — пыльца растений; 4 — картофельный крахмал; 5 — пшеничный крахмал; 6 — бактерии; 7 — титановые белила; 8 — угольная сажа; 9 — табачный дым; 10 — вирусы. Средняя относительная атомная масса принята равной 60



Лаборатории, в которых определяют субнанограммовые содержания веществ, уже стали обычным явлением, а некоторые новые методы анализа настолько чувствительны, что позволяют определять до нескольких сотен отдельных атомов. Рис. 2.1 иллюстрирует соотношения между геометрическими размерами частиц некоторых объектов анализа, их массой и числом атомов, содержащихся в этих частицах. Аппаратура, необходимая для проведения подобных анализов (например, для анализа мелких частиц, осажденных на поверхности других сопутствующих частиц), конечно, сложна и дорога (например, стереоэлектронные и поляризационные микроскопы, рентгеновские и дифракционные спектрометры, электронные и ионные микрозонды в сочетании с масс-спектрометрами, приборы радиоактивного анализа, лазерная техника), и для работы с ней требуется специальная подготовка операторов. Тем не менее, значительно более простые методы анализа достаточно часто находят применение при повседневном контроле объектов окружающей среды (например, при рН-контроле почв и вод или при контроле загрязнений в почвах, водах, атмосфере и живых организмах).

Методы анализа, используемые в современных лабораториях, занимающихся контролем окружающей среды, включают множество вариантов оптических методов анализа (например, спектрофотометрию в видимой, УФ- и ИК-областях), методов разделения на основе газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии, радиометрических методов (применяются ограничено, так как требуют специально подготовленных лабораторий) и особенно электроаналитических методов, таких как вольтамперометрия и ионометрия, имеющих определенные преимущества с точки зрения низкой стоимости и необходимых расходов на эксплуатацию приборов. Ни один из перечисленных методов анализа не является универсальным, некоторые из них пригодны для определения только органических веществ, другие — неорганических.

Таблица 2.1. Возможности наиболее распространенных методов анализа

| Метод   | Пределы обнаружения, моль/л |
|---|-----------------------------|
| Титриметрия   | $10^{-2}—10^{-8}$           |
| Молекулярная адсорбционная спектрофотометрия  | $10^{-5}—10^{-6}$           |
| Молекулярная флуоресцентная спектрофотометрия   | $10^{-7}—10^{-8}$           |
| Атомная абсорбционная спектрометрия   | $10^{-6}—10^{-7}$           |
| Атомная флуоресцентная спектрометрия  | $10^{-7}—10^{-8}$           |
| Оптическая и атомно-эмиссионная спектрометрия   | $10^{-5}—10^{-6}$           |
| Нейтронно-активационный анализ  | $10^{-9}—10^{-10}$          |
| Потенциометрия с ионселективными электродами (ионометрия)                             | $10^{-4}—10^{-5}$           |
| Постоянно-токовая полярография  | $10^{-5}—10^{-6}$           |
| Квадратно-волновая и дифференциальная импульсная полярография                         | $10^{-7}—10^{-8}$           |
| Анодная инверсионная вольтамперометрия с ртутным электродом типа «висячая капля»      | $10^{-7}—10^{-9}$           |
| Анодная инверсионная вольтамперометрия с твердыми или ртутными пленочными электродами | $10^{-9}—10^{-10}$          |

Наиболее распространенные методы анализа перечислены в табл. 2.1. Методы газовой хроматографии не рассмотрены, поскольку их пределы обнаружения зависят от применяемого метода детектирования; пределы обнаружения и надежность измерений при работе с мембранными электродами в ряде случаев зависят от фирмы, производящей соответствующую аппаратуру.

Электроаналитические методы в последние годы пережили своеобразное «возрождение», и не только по причине невысоких затрат на их реализацию по сравнению с другими методами, но и потому, что они позволяют получать данные, объясняющие механизм химических реакций в контролируемых системах одновременно с оценкой содержания участвующих в этих реакциях компонентов (например, в окислительно-восстановительных реакциях, даже в живых организмах, или при изучении циклов типа «загрязнение — окружающая среда — источник — человек»). Широкий круг методов, использующих электрохимические принципы — от обычной химической потенциометрии через полярографию, амперометрию, кулонометрию и кондуктометрию к потенциометрии с ионселективными электродами — представляет собой область аналитической химии, весьма перспективную для автоматизации с помощью микропроцессоров. Интересно отметить, что среди электроаналитических методов, пожалуй, только ионометрия с мембранными ионселективными электродами явилась принципиально новой разработкой последних лет. Все прочие методы известны давно и были просто модернизированы по мере усовершенствования аппаратного оформления. Применение электроаналитических методов для

решения проблем охраны окружающей среды здесь подробно не рассматривается; речь об этом пойдет далее.

**Оптические методы** анализа применяются во многих областях контроля окружающей среды. Классические фотометрия и спектрофотометрия, основанные на образовании определяемыми компонентами окрашенных соединений с разнообразными реагентами, все еще находят широкое применение; вместе с тем усиливается роль атомно-абсорбционной и эмиссионной (флуоресцентной) спектрометрии, а именно — методов, позволяющих уже сейчас определять большинство химических элементов в неорганических матрицах с крайне низкими пределами обнаружения (при абсолютных содержаниях  $\approx 10^{-14}$  г). Автоматизированные спектрометры и квантометры также стали обычным явлением, несмотря на их высокую стоимость.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) становится обычным (рутинным) методом даже в небольших лабораториях контроля окружающей среды, особенно при контроле загрязнений атмосферы и вод, когда простейшая предварительная пробоподготовка или концентрирование (экстракция, упаривание проб воды, улавливание атмосферных загрязнений фильтром) способствуют повышению чувствительности определений.

Методы, которые перечислены ниже, например метод электронного микронзонда, рентгенофлуоресцентный и дифракционный анализ, молекулярная спектрометрия (ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-, КР-спектроскопия, масс-спектрометрия) больше связаны с установлением структуры и исследованием механизма протекающих процессов, чем с простой идентификацией состава.

**Радиометрические методы** занимают особое положение в современной аналитической химии, поскольку их пока еще нельзя широко использовать в небольших лабораториях, в том числе и лабораториях контроля загрязнений окружающей среды, так как эти методы требуют специального оборудования и соблюдения множества требований безопасности. Тем не менее существуют центры, использующие радиоизотопы в тех случаях, когда не могут быть применены другие методы анализа, в основном из-за чрезвычайно высоких требований к пределам обнаружения (например, при использовании методов изотопного стехиометрического анализа или нейтронно-активационного определения следов элементов в биологических материалах).

Быстро совершенствуются также методы разделения, особенно газохроматографические (в сочетании с масс-, ИК-, ЭПР-спектрометрией) и методы жидкостной хроматографии (распределительной, ионообменной и адсорбционной), а также электрофоретические методы (например, изотахофорез). Для идентификации и количественного определения органических веществ со сходной структурой хроматографические методы часто оказываются незаменимыми.

Выбор метода для решения конкретной аналитической задачи всегда должен быть очень тщательным. При внедрении методик анализа объектов окружающей среды необходимо учитывать экономические аспекты процесса контроля, а также требования к нижним границам содержаний определяемых компонентов, разрешающей способности метода, скорости выполнения определений; следует принимать во внимание возможность автоматизации процедуры анализа, тип контролируемых проб, цели анализа и т. д. Аналитик должен обладать широкими теоретическими знаниями, которые особенно важны при рассмотрении целей аналитических определений.

Все методы химического анализа — и уже освоенные, и вновь появляющиеся — постоянно совершенствуются, и можно ожидать, что дальнейшее их совершенствование будет происходить, главным образом, за счет применения аналоговых и цифровых устройств или их комбинаций, а также за счет автоматизации и миниатюризации аппаратуры и модернизации способов обработки больших выборок экспериментальных данных современными математико-статистическими методами. Существующее положение, при котором аналитическая химия играет важную роль в охране и улучшении окружающей среды, пока все еще основывается на сборе данных, и тут, в свою очередь, имеются свои сложности: корректность получения оценок, поиск корреляций и закономерностей и формулировка подходов к решению проблем. В этих условиях химик-аналитик, независимо от того, как он будет называться (аналитиком, био- или экоаналитиком), обладающий обширными знаниями и достаточной химической квалификацией, разбирающийся в физике (биофизике), биологии, вычислительной технике и экологии и умеющий при этом логично мыслить, способен стать ключевым звеном в исследованиях, направленных на поддержание необходимого экологического равновесия на земном шаре.

---

### 3. РОЛЬ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Р. Кальвода*

#### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

Как уже отмечалось в гл. 2, аналитическая химия играет важную роль в охране окружающей среды. Сюда входит непрерывный контроль (качественный и количественный) выбросов в биосферу, прослеживание путей проникновения этих выбросов

от источника в человеческий организм (или другой объект) и выяснение последующих превращений компонентов выбросов в другие вещества, например, в результате их взаимодействий друг с другом. Другой задачей аналитической химии является оценка эффективности различных процессов, направленных на предотвращение подобных выбросов и ликвидацию их последствий.

Многие задачи химического анализа при охране окружающей среды связаны с определением следов органических и неорганических веществ, часто находящихся в пробах на уровне миллиардных долей (млрд<sup>-1</sup>) и даже ниже. В этих ситуациях высокая чувствительность методов анализа должна сочетаться с достаточной селективностью, а также правильностью и воспроизводимостью результатов определений. Желательно, чтобы при этом предварительная обработка пробы не носила сложного характера, а длительность выполнения единичного определения была минимальной. Поскольку при контроле объектов окружающей среды чаще всего проводят серийные анализы, предпочтение отдают тем методикам, которые легко поддаются полной автоматизации, начиная от отбора проб и кончая выдачей результатов анализа, тем более что серийные анализы, как правило, выполняются техниками или лаборантами. При выборе метода анализа желательно, чтобы стоимость оборудования была доступна для большинства лабораторий, использующих этот метод.

Достаточно часто аналитические определения приходится проводить в полевых условиях, а это исключает работу с крупногабаритными приборами, даже если они и удовлетворяют всем вышеуказанным критериям. Нет нужды подчеркивать, что аналитическая микроаппаратура должна быть приспособлена для контроля широкой номенклатуры веществ (исключения составляют анализаторы и мониторы одноцелевого назначения) и для определения по возможности одновременно нескольких компонентов проб. Конечно, успешное применение того или иного метода анализа предполагает его надежное теоретическое обоснование.

Электроаналитические методы практически полностью удовлетворяют сформулированным выше требованиям и широко используются в анализе вод, атмосферы, почв, пищи и даже при решении проблем гигиены, для которых сам термин «охрана окружающей среды» не типичен.

Известно множество физических методов анализа, более чувствительных (рентгеновская и электронная дифрактометрия, нейтронно-активационный анализ, газовая и жидкостная хроматография, масс-спектрометрия и др.), но одновременно и более дорогих и неприменимых в полевых условиях. Аналогичная картина наблюдается для большинства спектральных методов, сре-

ди которых наиболее широко используется атомно-абсорбционная спектрометрия.

Фактически все известные электроаналитические методы могут найти применение при охране окружающей среды, а область их оптимального функционирования зависит от природы определяемого компонента и матрицы анализируемых проб, а также от требований к нижней границе определяемых содержаний и селективности методики. Основными электроаналитическими методами являются вольтамперометрия (включающая полярографию), потенциометрия, кулонометрия и кондуктометрия.

В последующих разделах настоящей главы приводится краткая характеристика возможностей перечисленных методов применительно к контролю объектов окружающей среды.

## 3.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ (ПОЛЯРОГРАФИЯ)

В этих методах, основанных на принципах электролиза, присутствующие в растворе вещества окисляются или восстанавливаются на поляризуемом электроде. Качественный и количественный состав раствора может быть установлен из регистрограммы зависимости тока от напряжения, приложенного извне к электродной системе.

Среди различных вариантов полярографии метод дифференциальной импульсной полярографии (ДИП) наиболее эффективен для задач химии окружающей среды, главным образом благодаря высокой чувствительности. ДИП позволяет оценивать содержания всех веществ, определяемых методом классической полярографии. Среди других полярографических методов, удобных для следового анализа, квадратно-волновая полярография обеспечивает предел обнаружения, близкий к пределу обнаружения ДИП, но только в случае обратимых электродных процессов, и поэтому этот метод используется главным образом для определения следов тяжелых металлов. Метод ДИП может использоваться и для определения поверхностно-активных веществ, изменяющих емкость двойного электрического слоя электрода. Полярографическое исследование емкостных явлений иногда называют тензаметрией\*.

Для определения микросодержаний ионов тяжелых металлов могут быть использованы методы инверсионного электрохимического анализа (ИЭА), в которых определяемые металлы

---

\* Несмотря на то, что ИЮПАК рекомендует (см. «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», т. 4, М.: ВИНТИ, 1985) использовать вместо термина «тензаметрия» новый термин «измерение нефарадеевского адмиттанса», мы при переводе сочли возможным сохранить первый термин как адаптированный всеми аналитиками и более короткий. — *Прим. ред.*

предварительно осаждают на электроде и затем растворяют при полярографическом контроле. Этот вариант в сочетании с ДИП относится к наиболее чувствительным методам анализа. Аппаратурное оформление ИЭА относительно несложно, что позволяет проводить анализы в полевых условиях. Полностью автоматизированные станции непрерывного контроля (мониторинга) также могут работать на этом принципе. Методы ИЭА обеспечивают определение ионов Cu, Pb, Bi, Sb, As, Sn, In, Ga, Ag, Tl, Cd, Zn, Hg, Au, Ge, Te, Ni и Co и многих анионов. Важным преимуществом методов ИЭА является (в отличие от других методов, таких, как атомно-абсорбционная спектроскопия) способность «отличать» свободные ионы от их связанных химических форм, что важно и для оценки физико-химических свойств анализируемых веществ и с точки зрения биологического контроля (например, при оценке токсичности вод). Многие органические вещества также могут быть определены методами ИЭА после их адсорбционного накопления на поверхности электрода.

Полярографическими методами можно также определять аэрозоли различных металлов в атмосфере после их улавливания на соответствующих фильтрах с последующим переводением концентратов в раствор. Органические соединения, находящиеся в виде газов и паров в атмосфере, могут быть определены полярографически после их поглощения специально подобранными растворами. Металлы и различные соединения в биологических материалах обычно определяют полярографически после процедуры экстракции. Все полярографические измерения, в том числе и в ИЭА, могут быть полностью автоматизированы, что существенно при выполнении серийных анализов.

Одной из важнейших областей применения полярографии является определение кислорода в питьевой воде. Для этого наиболее часто используют амперометрические детекторы типа сенсора Кларка, генерирующие ток, пропорциональный концентрации кислорода в растворе. Нанося фермент на поверхность мембраны сенсора Кларка, можно получать различные ферментные амперометрические сенсоры, удобные для биохимических и клинических анализов. Такие сенсоры можно применять и в анализе объектов окружающей среды. В перспективе возможно создание для решения специфических задач обширной номенклатуры подобных электродов, особенно типа биоаналитических сенсоров с бактериями или тонкими слоями биологических тканей, иммобилизованными на поверхности электрода.

Электроды, работающие по электрокаталитическому принципу, пригодны для мониторинга различных газов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ) в атмосфере. Электрохимические реакции этих газов, протекающие на поверхности электрода, играющей роль ката-

лизатора, генерируют в электродной системе ток, функционально связанный с концентрацией газов в атмосфере.

Применение полярографии не ограничивается анализом дискретных проб, и метод постепенно, но неуклонно переходит на принципы непрерывного анализа газов и жидкостей. Новые разработки устройств для такого анализа постоянно появляются в проспектах разработчиков полярографической аппаратуры. Многие виды мониторов (для  $O_2$ ,  $CO$ ,  $HCN$  и т. д.) предназначены для личного пользования работающими в некоторых областях промышленности, транспорта и т. д. Предполагается, что персональные мониторы-анализаторы станут полезными для всего населения (например, в целях контроля содержания  $SO_2$  и заключения о необходимости периодичности проветривания зданий, при оценке концентрации  $SO_2$  в окружающем воздухе и т. д.).

Вольтамперометрические полярографические детекторы успешно применяются в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). В этом случае сочетание высокоселективного способа разделения с чувствительным способом детектирования приводит к заметному расширению номенклатуры веществ, определяемых хроматографическим методом. Можно ожидать, что благодаря столь удачному сочетанию этот комбинированный вариант станет одним из наиболее распространенных методов анализа, в том числе и при контроле окружающей среды, поскольку потребность в определении следов высокотоксичных компонентов в присутствии избытка других веществ (или высокотоксичных примесей в обычных продуктах типа гербицидов, лекарственных препаратов, стимуляторов роста и т. д.) с каждым годом будет возрастать.

Направления дальнейшего развития полярографии: повышение чувствительности, автоматизация процедур измерений и обработки результатов. Для специальных целей полярографическая аппаратура может быть миниатюризована и представлена в виде интегральных и гибридных схем крайне малых размеров. Весьма важными для контроля окружающей среды являются исследования в области разработки новых типов твердых индикаторных электродов, обеспечивающих высокую воспроизводимость результатов определения и временную стабильность отклика.

### 3.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Если электродвижущую силу гальванической ячейки, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, погруженных в контролируемый раствор, измеряют при нулевом значении тока электролиза, то измеренное значение напряжения позволяет рассчитать активность определяемого вещества в раство-



ре (рН, рМ, где М — определяемый ион) или может служить индикатором для детектирования конечной точки потенциометрического титрования. При решении проблем охраны окружающей среды одним из преимуществ потенциометрических сенсоров является возможность непрерывного контроля активности ионов в растворах (например, в воде).

Важнейшим показателем при характеристике состояния окружающей среды является значение рН этой среды, определение которого в настоящее время обычно проводят с помощью стеклянных электродов. Для долговременных измерений разработаны специальные конструкции стеклянных электродов с дополнительными устройствами, обеспечивающими очистку стеклянной мембраны. Стеклянные электроды, покрытые полупроницаемой мембраной с пленкой электролита, служат также основой различных типов зондов, применимых в анализе вод и атмосферы на ряд загрязнений ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д.). Прогресс в области создания ионселективных электродов (ИСЭ) — одно из самых больших достижений аналитической химии 60-х и 70-х годов. Исследования в этой области и сейчас носят нарастающий лавинообразный характер. Разработаны и повсеместно применяются ИСЭ для определения ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , позволяющие определять перечисленные ионы в интервалах концентраций от  $10^0$  ( $10^{-2}$ ) до  $10^{-5}$  ( $10^{-7}$ ) моль/л. Контроль с помощью ИСЭ отличается экспрессностью, простотой и большими возможностями проведения непрерывных измерений. Описаны ИСЭ, селективные к некоторым органическим веществам, например алкалоидам. Сегодня уже можно говорить, что существуют носители, селективные для практически любого типа органических соединений, а это означает, что возможно создание неограниченного числа соответствующих ИСЭ. Возможна также разработка мембран, позволяющих различать изомеры в их смесях. Известны ИСЭ, проявляющие чувствительность к поверхностно-активным и моющим веществам (детергентам).

Потенциометрию используют и при измерениях окислительно-восстановительных потенциалов систем в воде. Как правило, результаты измерений соответствуют смешанному потенциалу, так как обычно в воде одновременно сосуществуют несколько окислительно-восстановительных систем.

Следует отметить перспективность использования сенсоров на основе полупроводниковых металлоксидных химически- и ионселективных полевых транзисторов (ХСПТ, ИСПТ). Селективность в этих системах достигается выбором состава мембраны и слоя, осажденного на затвор транзистора. Систему погружают в анализируемый раствор, и разностью потенциалов между электродом сравнения и затвором транзистора модулируют

ток, протекающий между его истоком и стоком. Вследствие селективности мембраны или осажденного слоя, модулированный ток становится функцией активности соответствующего компонента раствора. Полупроводниковые сенсоры составляют основу также мониторов-анализаторов различных газов и паров. Малые размеры таких сенсоров позволяют объединять их совокупности в виде «мозаики» на единой подложке, так что получается анализатор, способный контролировать целый набор веществ. Сигналы от отдельных сенсоров, входящих в мозаику, могут последовательно и периодически регистрироваться измерительным центром.

Развитие микроэлектроники делает возможным конструирование компактных анализаторов типа зондов с использованием современных ИСЭ. При этом в ручке зонда смонтированы схема, обрабатывающая отклик, и дисплей.

Исследования в области селективных зондов весьма интенсивны. Созданные недавно селективные детекторы органических веществ с использованием принципа «замок — ключ» представляются весьма перспективными. В этих детекторах матрица, разработанная на основе квантовохимических расчетов, будет связывать единственный компонент анализируемой пробы стереохимически соответствующий ее строению. Такие специфичные сенсоры позволят обходиться без разделения компонентов проб и заметно ускорят проведение анализов в полевых условиях.

### 3.4. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия — старейший электроаналитический метод. Определяемое вещество осаждают (или переводят в новую степень окисления) на электроде при заданном потенциале, при этом затраченное количество электричества пропорционально количеству прореагировавшего вещества. В другой модификации этого метода, называемой кулонометрическим титрованием, титрант генерируют электролитически в анализируемом растворе при заданном токе. Потребление титранта в аналитической реакции восполняют зарядом, протекающим через раствор при генерировании титранта вплоть до достижения точки эквивалентности.

Одним из преимуществ кулонометрических методов является то, что процесс стандартизации раствора титранта часто не является обязательным, так как расчеты основаны на постоянной Фарадея, т. е. метод является абсолютным и позволяет оценить количество определяемого вещества, а не его концентрацию. Недостатком кулонометрии с заданным потенциалом является длительность процедуры анализа, связанная с необходимостью полного завершения электролиза. Вычислительная техника да-

ет возможность сократить это время, предсказывая момент конца электролиза путем математической обработки кривой ток — время для начальных стадий электролиза и путем расчета количества электричества или концентрации вещества в растворе. При анализе многокомпонентных проб может быть использована сканирующая кулонометрия, в которой потенциал электролиза изменяют непрерывно или ступенчато. Для таких систем кулонометрическое титрование предпочтительнее прямой кулонометрии, так как 100%-ю эффективность тока при генерировании титранта достаточно просто достичь правильным выбором титранта-реагента и состава рабочей среды. Кулонометрическое титрование применимо для определения от 0,01 до 100 мг веществ (иногда даже менее 1 мкг). Рабочий объем проб обычно составляет от 10 до 50 мл. Метод характеризуется высокой точностью: относительная погрешность не превышает нескольких десятых долей процента даже при кулонометрическом титровании микрограммовых содержаний. В оптимальных условиях титрование может быть выполнено с суммарной погрешностью на уровне 0,01% (отн.). Различные кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные и комплексонометрические варианты титрования можно проводить кулонометрически. Автоматические кулонометрические анализаторы (кулонометры) для определения газообразных загрязнений ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$  и т. д.) в атмосфере успешно зарекомендовали себя в полевых условиях. Многие из них выпускаются серийно и вполне доступны. Кулонометрия используется также как средство электрохимического детектирования в жидкостной хроматографии.

### 3.5. КОНДУКТOMETРИЯ

Метод основан на измерении электропроводности проводников второго рода (т. е. растворов электролитов). Несмотря на неспецифичность, этот метод наиболее часто, по сравнению с другими электроаналитическими методами, используется в контроле промышленных химических процессов. Это объясняется тем, что при оценке загрязненности, например, воды и атмосферы, важен не постадийный, а выходной контроль промышленных процессов. Из-за крайне низкой электропроводности воды чаще всего вполне достаточно оценить общее содержание загрязнений, что и обеспечивает кондуктометрия. Типичными примерами использования кондуктометрических методов в контроле окружающей среды являются анализаторы детергентов в сточных водах, концентраций синтетических удобрений в оросительных системах, качества питьевой воды. Кондуктометрические анализаторы используются также для непрерывного контроля атмосферных загрязнений, например  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В дополне-

ние к прямой кондуктометрии для определения некоторых видов загрязнений могут быть использованы косвенные методы, что обеспечивает весьма селективные оценки содержания перечисленных выше веществ, которые взаимодействуют перед измерением со специально подобранными реагентами и регистрируемое изменение электропроводности вызывается только присутствием соответствующих продуктов реакции. Таким путем можно определять оксиды азота после их каталитического восстановления до аммиака, а также  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{CO}_2$  после предварительной реакции с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{NaOH}$ . Описанный принцип определения  $\text{CO}_2$  может быть также использован и для косвенного определения органических веществ в воде.

В дополнение к классическим вариантам кондуктометрии имеется и ее высокочастотный вариант (осциллометрия), в котором индикаторная электродная система не контактирует с пробой. Этот принцип часто реализуется в кондуктометрических анализаторах непрерывного действия.

### 3.6. ПРОЧИЕ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Следовый анализ\* можно осуществить с помощью модифицированных хронопотенциометрических методов, в которых измеряют зависимость потенциала индикаторного электрода от времени. Циклическая производная хронопотенциометрия (сюда же относят и переменноточковую осциллографическую полярографию Гейровского) может быть использована для непрерывного контроля многих органических веществ, даже если их нельзя определять полярографически. В рассматриваемых методах адсорбция органических веществ на поверхности электрода приводит к изменению дифференциальной емкости двойного электрического слоя, что вызывает характерные изменения хронопотенциометрических кривых. Измерение импеданса электрода является одним из методов, удобных для непрерывного контроля содержаний следов поверхностно-активных органических веществ, например, в воде. Сочетание полярографических и ядерных методов (радиополярография) пригодно для контроля радиоактивных загрязнений.

\* \* \*

Возможности отдельных электроаналитических методов в контроле загрязненности биосферы подробно обсуждены в последующих главах.

---

\* Термин «следовый анализ» (trace analysis) введен в аналитическую химию с 1978 г. (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 4. М.: ВИНТИ, 1985) после того, как было дано количественное определение понятия «следы». — *Прим. ред.*

Электрохимия важна не только как аналитический метод, т. е. как средство определения степени загрязненности окружающей среды, но также и как способ удаления загрязняющих окружающую среду токсических веществ или других видов сбросов, образовавшихся в результате промышленных процессов или появляющихся в результате несоблюдения коммунальной гигиены. Электрохимия играет также важную роль в разработке новых технологий, которые должны быть безопасными для окружающей среды. Более того, электрохимия может и, по всей вероятности, будет сильно воздействовать на процессы получения энергии и транспорт, которые являются источником усиливающегося отравления окружающей среды. Неаналитические аспекты электрохимии подробно рассмотрены в работах [1—6]. Для более детального ознакомления с возможностями различных электроаналитических методов рекомендуем работы [7—14].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bockris J. O'M. (Ed.): *Electrochemistry of Cleaner Environment*. Plenum Press, New York 1971.
2. Bockris J. O'M. (Ed.): *Environmental Chemistry*. Plenum Press, New York 1979.
3. Balej J. (Ed.): *Electrochemistry and the Environment* (in Czech). Academia, Prague 1982.
4. Blažej A. *et al.*: *Chemical Aspects of the Environment* (in Slovak). Alfa, Bratislava and CNTL, Prague 1981.
5. Smythe W. F.: *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1980.
6. Kalvoda R., Parsons R. (Eds.): *Electrochemistry in Research and Development*. Plenum Press, New York 1986.
7. Sawyer D. T., Roberts J. Z.: *Experimental Electrochemistry for Chemists*. J. Wiley, New York 1974.
8. Bond A. M.: *Modern. Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York and Basle 1980.
9. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*. Ellis Horwood, Chichester 1976.
10. Wang J.: *Stripping Analysis*. VCH Publishers, Deerfield Beach, USA 1984.
11. Veselý J., Weiss D., Štulík K.: *Analysis with Ion-Selective Electrodes*. Ellis Horwood, Chichester 1978.

## 4. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

*Р. Кальвода*

### 4.1. ВВЕДЕНИЕ. КЛАССИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Полярография, открытая Ярославом Гейровским в 1922 г., в своем первоначальном виде по-прежнему остается одним из основных методов аналитической химии. Классическая постоянно-токовая полярография продолжает использоваться в химическом анализе благодаря простоте и недорогому аппаратурному оформлению, обеспечивая определение концентраций веществ свыше  $10^{-5}$  моль/л при оптимальной области определяемых содержаний в интервале от  $10^{-3}$  до  $10^{-4}$  моль/л. Любое полярографическое исследование или разработка новых методов полярографического анализа начинается, с регистрации классических полярографических кривых (полярограмм), поэтому даже multifunctional современные полярографические приборы обязательно предусматривают данный режим регистрации. Поскольку и сам метод, и его аппаратура весьма просты, то практически полностью отсутствуют «аппаратурные артефакты», имитирующие или маскирующие электродные процессы. Рабочие параметры легко задаются и контролируются, в результате чего быстро может быть получена информация об электрохимическом поведении исследуемых веществ, необходимая для разработки методик анализа.

Если в классической полярографии используются не ртутные, а, например, твердые электроды из различных материалов, то метод называют «вольтамперометрией» в соответствии с международной электрохимической номенклатурой. В соответствии с недавним предложением Электроаналитической комиссии ИЮПАК, термин «полярография» должен быть сохранен только за вольтамперометрическим методом, использующим электроды с обновляющейся поверхностью. Но даже эту дефиницию сотрудники Института физической химии и электрохимии им. Я. Гейровского Академии наук ЧССР предлагают модифицировать, а именно: «Полярография — метод, основанный на потенциостатическом контроле поляризации индикаторного электрода в условиях конвективной диффузии определяемого вещества, при которой отклик (ток  $i$ ) электродной системы измеряется как функция поляризующего напряжения ( $E$ ), временные вариации ( $dE/dt$ ) которого незначимы по сравнению с константой массопереноса к поверхности электрода, т. е. измеряемый

ток не зависит от скорости изменения поляризующего напряжения во времени». Мы будем далее использовать термин «полярография» для общего обозначения метода, в котором сенсором служит электрод, образованный вытекающей из капилляра ртутью.

Вольтамперометрия — один из наиболее распространенных методов электрохимических исследований, так как она относительно просто позволяет получать обширную информацию об изучаемых электродных процессах. Это в наибольшей степени относится к циклической вольтамперометрии, в которой циклически изменяется направление линейной развертки потенциала поляризации. В этом методе относительное расположение анодного и катодного пиков характеризует степень обратимости электродного процесса, а высоты пиков могут дать информацию о химических реакциях, связанных с электродным процессом. Однако с точки зрения аналитической практики циклическая вольтамперометрия не имеет преимуществ перед классической полярографией. Вольтамперометрические пики по форме не совпадают с производными полярограммами, так как в вольтамперометрии ток медленно спадает после достижения максимума, а регистрируемые токи последующих электродных процессов неаддитивны.

## 4.2. УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В классической полярографии шагом вперед явилось введение так называемого стробированного режима (таст-полярография), в котором полярографический ток измеряют в определенный момент времени, перед концом жизни каждой капли ртутного капающего электрода (р. к. э.). В случае статического ртутного электрода (СтРЭ) определенных преимуществ можно достичь интегрированием тока в конце времени жизни капли, когда поверхность электрода можно считать постоянной. Эта операция устраняет вклад шумов и, таким образом, предел обнаружения метода может быть снижен до  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  моль/л [1].

Ограничивающим фактором классической полярографии в следовом анализе является ток заряжения (ток, необходимый для поляризации электрода до заданного потенциала), сопоставимый по значению с электролитическим током электроактивного вещества при его концентрациях на уровне  $10^{-5}$  моль/л. Следовательно, для повышения чувствительности полярографии необходимо устранить влияние тока заряжения. Первым подходом к решению этой задачи, использованным в классической полярографии, стала линейная компенсация тока заряжения, предложенная Ильковичем и Семерано в 1932 г. Существенный

же прогресс был достигнут в данной области только после появления полярографии с наложенной переменноточковой компонентой. Различные полярографические методы, основанные на наложении синусоидальных или треугольных импульсов напряжения на линейно изменяющееся поляризующее напряжение, подробно описаны ранее [2]. Среди таких методов наибольшее распространение получила импульсная полярография. В подавляющем большинстве приборов, выпускаемых промышленностью в настоящее время, предусмотрено использование импульсных режимов.

Известны два основных варианта импульсной полярографии: нормальная (НИП) и ДИП. В первом варианте поляризующее напряжение ( $E$ ) изменяется до  $E + \Delta E$  к моменту конца жизни каждой капли р. к. э.\*. При этом значение  $\Delta E$  непрерывно возрастает. В присутствии электроактивных веществ регистрируются полярограммы в виде волн, как и в классической полярографии. Устранение влияния тока заряжения в НИП позволяет снизить предел обнаружения примерно на порядок по сравнению с классической полярографией. Метод особенно удобен при работе с твердыми электродами, которые часто пассивируются из-за адсорбции на поверхности электрода продуктов электродной реакции или некоторых компонентов раствора. Так как в НИП электрод практически остается при начальном постоянном потенциале, то значение этого потенциала может быть выбрано таким, что эффекты адсорбции будут подавлены, а поверхность электрода даже может быть регенерирована.

В варианте ДИП, который наиболее важен для аналитической практики, импульс напряжения заданной амплитуды (от 10 до 100 мВ при ширине  $\approx 100$  мс) накладывают на линейно изменяющееся напряжение поляризации в момент, близкий к концу жизни каждой капли р. к. э. В отличие от НИП и классической полярографии, в ДИП вместо полярографических волн регистрируют пики, потенциалы которых фактически совпадают с потенциалами полуволн в классической полярографии, а высота пика обычно пропорциональна концентрации электроактивного вещества (подробности см. [2]). Метод ДИП позволяет проводить серийный анализ при определении концентраций  $\sim 10^{-6}$  моль/л, а при соблюдении требований ультрамикрoанализа вполне реально определение  $10^{-7}$  и даже  $10^{-8}$  моль/л. Для измерения высоты пика с достаточной правильностью и воспроизводимостью должно быть обеспечено хорошее отношение сигнал/шум.

---

\* Период капания ртути контролируют механическим устройством, имеющим импульсный привод от полярографа, с частотой, задаваемой оператором. Импульсы поляризации прикладывают к электроду точно с такими же интервалами. Частота импульсов (обозначенная на приборах как «период капания») должна также задаваться и при работе с твердыми электродами.



На потенциал пика и его высоту могут воздействовать инструментальные параметры, особенно постоянная времени схемы памяти. Если ее значение составляет  $\approx 100$  мс (что типично для большинства серийно выпускаемых приборов), потенциал пика смещается к более отрицательным или более положительным значениям для катодного и анодного направления развертки потенциала, соответственно. Этот эффект вызван неспособностью схемы памяти регистрировать полное приложенное напряжение за время измерения тока (20 мс), и правильное значение напряжения получают с задержкой на несколько импульсов (т. е. на несколько последовательных капель ртути). С изменением скорости развертки потенциала большая постоянная времени оказывает противоположное влияние: чем выше скорость развертки, тем меньше регистрируемый пик, хотя он должен бы был оставаться постоянным для р. к. э. Однако этот эффект несущественен для количественного анализа при сохранении прочих постоянных условий. Отмеченные осложнения можно эффективно устранить, снижая постоянную времени схемы памяти до значений  $< 10$  мс. Однако отношение сигнал/шум с понижением постоянной времени ухудшается и кривые искажаются нерегулярным шумом даже при концентрации электроактивного вещества  $\approx 10^{-6}$  моль/л. Поэтому большая постоянная времени приводит к эффективной фильтрации, но «платой» за это является некоторое искажение сигнала. Правда, уже появились приборы с электронными схемами, позволяющие регистрировать кривые при практически нулевом значении постоянной времени аналоговых схем памяти с сохранением эффективности процесса фильтрации шумов [3].

В процессе развития полярографии стремление улучшить чувствительность метода сопровождалось попытками ускорить регистрацию полярограмм. Наряду с применением различных методов осциллографической полярографии, появление быстрых регистрирующих устройств позволило повысить скорость развертки поляризующего напряжения до  $\approx 100$  мВ/с. Например, в методе ДИП с быстрой разверткой потенциала полярографическая кривая регистрируется за несколько секунд перед концом роста ртутной капли [4]. При этом не только ускоряется процедура анализа, но и примерно на полпорядка снижается предел обнаружения. Специальный игольчатый полярографический капилляр, используемый в качестве р. к. э., имеет то преимущество, что скорость потока ртути и период капания могут в широком интервале независимо изменяться [5].

Важной частью современных полярографов является потенциостат, который поддерживает потенциал индикаторного электрода при заранее заданном значении напряжения, независимо от электрического сопротивления анализируемого раствора в электролитической ячейке, что особенно важно в ана-

лизе органических соединений, которые часто плохо растворимы в воде. Более того, в неводных апротонных средах многие электродные процессы менее сложны по сравнению с процессами в водных растворах и пики на полярограммах более просты для интерпретации. При работе с потенциостатическими схемами все манипуляции с капилляром и раствором, деаэрирование и т. д. следует выполнять в двухэлектродном режиме, и только непосредственно при полярографических измерениях должна быть включена трехэлектродная схема. В работе с трехэлектродными схемами предпочтительнее использовать хлорид-серебряный ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) электрод сравнения, так как он гораздо более устойчив к токам, способным изменять потенциал электрода сравнения, чем каломельный электрод (разрыв в жидкостном соединении между электродами вызывает возбуждение потенциостата или выводит его усилитель на режим насыщения, а это сопровождается протеканием тока через электрод сравнения с последующим изменением его потенциала или даже с повреждением электрода сравнения).

#### 4.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ

В этой группе методов определяемый металл сначала электролитически накапливают на электроде при заданном значении приложенного потенциала. Накопленный металл затем растворяют при сканировании напряжения от потенциала предэлектролиза в сторону более положительных значений. Эти методы имеют ряд модификаций, которые чрезвычайно просты и могут быть осуществлены даже с использованием простейших приборов (подробности см. в гл. 5). Процесс растворения концентрата может непрерывно контролироваться не только в режиме классической полярографии, но и методами, включающими устранение токов заряжения, что приводит к повышению чувствительности, т. е. к возможному уменьшению времени накопления [6].

#### 4.4. ЭЛЕКТРОДЫ В ПОЛЯРОГРАФИИ И ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ртутный капающий электрод остается наиболее часто применяемым электродом. Этот идеально воспроизводимый по площади поверхности электрод имеет исключительные свойства с точки зрения воспроизводимости периода капания. Статический ртутный электрод также находит практическое применение как электрод типа «висячая капля» (например, в инверсионном электроанализе) или как р. к. э. Поток ртути через капилляр регулируют игольчатым клапаном или сходным устройством

[5, 7], работу которого контролируют электронной схемой полярографа. При использовании этого электрода в капляющем режиме капли периодически сбивают ударом молоточка через заданный промежуток времени, и время роста капли, т. е. ее размер, можно задать заранее. Статический ртутный электрод обычно крепится на специальной стойке, в которой смонтированы электронные устройства для автоматизации операций формирования капли. В условиях ИЭА с помощью таких устройств контролируют время пропускания азота, перемешивания раствора и т. д.

Ряд твердых электродов используется для вольтамперометрических исследований окисления органических соединений; чаще всего это золотой, углеродный или платиновый электроды, которые могут быть поляризованы до значительно более положительных потенциалов, чем ртутные. Часто твердые электроды используют в виде вращающихся дисков. Воспроизводимость и стабильность во времени результатов, получаемых с помощью этих электродов, все еще остаются неразрешенными проблемами. Прежде всего, не существует универсальной методики регенерации поверхности твердых электродов, так как ее пассивацию вызывают и исходные, и конечные продукты электродной реакции. Каждая методика анализа с использованием твердых электродов включает (или обязана включать) описание процедуры регенерации поверхности электрода (механическая полировка, поляризация при отрицательных или положительных потенциалах и т. д.).

Фирмы, выпускающие полярографы, включают в руководство по эксплуатации приборов тесты для проверки их функционирования. Превосходная книга Гейровского и Зумана [8] была написана, когда в полярографах в основном использовался фотографический способ регистрации, но большинство описанных в этой книге процедур может быть модифицировано и для современных полярографов. Теоретические аспекты полярографии освещены в монографии Гейровского и Куты [9]. Достижения полярографического анализа рассмотрены в [10].

#### 4.5. ПОЛЯРОГРАФИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Полярография и особенно ее такие чувствительные варианты, как ДИП и квадратно-волновая полярография, постоянно используются во всех областях химического анализа. Помимо чисто аналитического применения, эти методы пригодны также для решения теоретических задач, которые, в свою очередь, влияют на решение задач анализа (например, исследование кинетики электродных процессов и механизма химических реакций, комплексообразование и т. д.). Равным образом поляро-

графия полезна и при решении проблем охраны окружающей среды, поскольку она полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к методам в данной области анализа, среди которых выделим следующие:

- 1) высокая чувствительность;
- 2) хорошая селективность и разрешающая способность;
- 3) достаточная правильность и воспроизводимость;
- 4) экспрессность;
- 5) широкая область применения;
- 6) возможность одновременного определения нескольких веществ;
- 7) простота пробоподготовки;
- 8) легкость работы с прибором;
- 9) возможность широкой автоматизации;
- 10) возможность работы в полевых условиях;
- 11) приемлемая стоимость.

Перечисленные критерии можно использовать для оценки возможностей отдельных полярографических методов.

1. ДИП позволяет проводить серийные анализы растворов при концентрациях на уровне  $10^{-6}$  моль/л ( $100$  млрд $^{-1}$ )\*; в оптимальных условиях, предусматривающих высокую чистоту применяемых реактивов и воды, а также тщательную очистку полярографической ячейки, в отсутствие загрязнения проб возможно определение даже  $10^{-8}$  моль/л ( $1$  млрд $^{-1}$ ). При столь низких определяемых концентрациях важно также высокое качество аппаратуры для обеспечения высокого отношения сигнал/шум. Шум (проявляющийся на полярограммах в виде флуктуаций) может вызывать существенные трудности при оценке высоты пика и включает в себя недостаточно скомпенсированный ток заряжения, шумы от сети питания и случайные шумы. Кроме собственных шумов аппаратуры и двух последних видов шумов, причиной помех могут быть внешние токопроводники, связывающие приборы с электродами, и токоподводы к прибору. Шумы могут также быть обусловлены различными посторонними потребителями электроэнергии (например, электродвигателями и т. д.). Сочетание ДИП или квадратно-волновой полярографии с принципами ИЭА приводит к реальному снижению пределов обнаружения почти на три порядка ( $10^{-3}$  млрд $^{-1}$ ).

2. Селективность метода определяется различиями в потенциалах электропревращений органических и неорганических веществ в зависимости от состава фонового электролита. Для неорганических электроактивных веществ комплексообразующие среды часто могут стать средством устранения мешающих влияний

---

\*  $1 \text{ млн}^{-1} = 10^3 \text{ млрд}^{-1} = 10^{-4}\% = 10^{-5} \text{ моль/л}$  (в предположении, что относительная молекулярная масса вещества равна 100).

сопутствующих компонентов. Чтобы различить два вещества и избежать искажений измеряемых высот волн, потенциалы полу-волн этих веществ должны различаться по меньшей мере на 100 мВ.

ДИП позволяет различать пики и с существенно меньшей разностью потенциалов полупиков (при использовании минимально возможной амплитуды импульсов), но такая информация может быть использована только в качественном анализе или для весьма грубой оценки концентраций. Положение может быть улучшено рациональным выбором фоновое электролита или предварительным разделением компонентов (например, в ИЭА этого можно достичь сменой фоновое электролита по окончании стадии предэлектролиза). Возможна также расшифровка перекрывающихся пиков с помощью компьютерных методов. Могут быть использованы и методы специальной оценки высоты пика, предусматривающие вычитание тока фоновое электролита из тока пробы, что повышает точность проводимого измерения и, следовательно, получаемого результата определения.

3. Полярография (включая ДИП) характеризуется наименьшей погрешностью  $\approx 0,5\%$  (отн.). При очень низких концентрациях (в том числе и в инверсионных методах) погрешность возрастает до 5—10% (отн.), но следует признать, что при столь низких определяемых концентрациях, особенно при анализе сложных по составу проб, погрешность даже в 20% (отн.) вполне приемлема.

На точность определений может оказывать влияние множество факторов, даже если не принимать во внимание погрешность пробоотбора. Основными источниками погрешности следует считать примеси определяемых компонентов в используемых реактивах, а также способные к адсорбции вещества, особенно с высокой относительной молекулярной массой, которые в большинстве случаев должны быть предварительно отделены, например, на адсорбентах Sephadex [11] или Extrelut [12].

4. Обычное время регистрации классических полярограмм (от 5 до 10 мин) может быть сокращено до нескольких секунд за счет повышения скорости развертки поляризующего напряжения. Не следует забывать, что время, затраченное на полярографический анализ, включает в себя время деаэрирования раствора (от 5 до 10 мин) и всевозможные подготовительные операции, требующие значительно большего времени, чем собственно полярографическое измерение.

5. Полярографические методы применимы и к неорганическим, и к органическим веществам. Что касается первой группы веществ, то полярография позволяет определять большинство химических элементов, среди которых наибольший интерес для охраны окружающей среды представляют тяжелые метал-

лы. Из органических веществ могут быть определены соединения, включающих способные к восстановлению группы (альдегиды, кетоны, хиноны, нитро- и нитрозосоединения, соединения с гидроксиламиновой группой, азо- и азоксисоединения, ненасыщенные соединения, галогенсодержащие соединения и т. д.). С разработкой твердых электродов (стеклоуглерод, угольная паста, Au, Pt и т. д.), обеспечивающих относительную стабильность и воспроизводимость получаемых результатов, стали возможными определения, основанные на окислении органических соединений на поверхности электрода (к ним относятся, например, ароматические углеводороды и амины, фенолы, алифатические кислоты, спирты, амины, гетероциклические соединения, алкалоиды типа морфина, папаверина и т. д., серосодержащие соединения и т. д.). Все чаще находят применение в анализе адсорбционные эффекты с получением типичных тензометрических пиков на полярограммах, зарегистрированных методами с переменного-токовой компонентой поляризующего напряжения. Такие пики являются следствием адсорбции и десорбции поверхностно-активных веществ.

Полярографию применяют для определения веществ в растворах, но она может быть также использована для определения веществ, извлекаемых из газовой фазы. Существует множество типов амперометрических детекторов для непрерывного контроля газов ( $O_2$ , CO,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , HCN и т. д.). Помимо анализаторов и мониторов (см. гл. 8), в которых используются полярографические принципы, важным становится применение электрохимических (амперометрических) детекторов в ВЭЖХ, объединяющих высокую чувствительность полярографических измерений с высокой эффективностью метода разделения. Аналогичные детекторы серийно выпускаются также для ионной хроматографии и проточно-инжекционных систем (ПИА).

6. Возможность одновременного определения нескольких веществ основана на различиях в значениях потенциалов полуволн неорганических и органических веществ, на которую можно влиять рациональным выбором фонового электролита.

7. Пробоподготовка при анализе различных матриц практически такая же, как и в других инструментальных методах анализа. Эта стадия несколько упрощается в случае ДИП, благодаря ее высокой чувствительности и, следовательно, возможности работы с малыми навесками или объемами проб. Достаточно часто приходится прибегать к различным процедурам разделения (экстракция, жидкостная хроматография и т. д.) и разрушения матриц (сжигание и т. д.). Большинство прописей методик анализа выбросов в окружающую среду обязательно содержит (или должно содержать) описание операций пробоотбора и пробоподготовки.

8. Каждая фирма, выпускающая полярографическую аппара-

туру, стремится упростить работу с приборами за счет уменьшения числа подлежащих контролю параметров или их объединения, чтобы техники и лаборанты могли работать на этих приборах после кратковременного обучения. Тем не менее интерпретация получаемой в большинстве случаев информации остается прерогативой квалифицированного специалиста. Работа с прибором еще более упрощается за счет его частичной или полной автоматизации. Например некоторые контролируемые компьютером полярографы (PARC 384 фирмы Princeton Applied Research Corporation или ECM 700 Академии наук ГДР и т. д.) могут быть запрограммированы на проведение серии анализов с минимальным вмешательством оператора, особенно в сочетании с автоматической системой подачи проб.

9. Полярограф, сконструированный Гейровским и Шикатой в 1924 г., действительно был первым автоматическим прибором химического анализа с регистрацией результатов в аналоговой форме. Счетно-решающие устройства позволили полностью автоматизировать полярографические измерения. Микрокомпьютер в наши дни не только контролирует правильность выполнения методики анализа, но и обрабатывает полученные результаты. Полярограмма, хранящаяся в памяти компьютера, может быть впоследствии обработана с привлечением математических методов (вычитание фоновое тока из тока пробы, усреднение результатов проведенных измерений, дифференцирование и т. д.). Результаты анализа выдаются на цифропечать в единицах содержания (например, в  $\text{млн}^{-1}$ ,  $\text{млрд}^{-1}$ ), одновременно можно получить значения потенциалов полуволн и пиков. Регистрация кривых в аналоговой форме продолжает играть важную роль как метод контроля, поскольку отдельные аномалии могут оказаться неучтенными в процессе преобразования сигнала в цифровую форму. Следует иметь в виду, что компьютер не может извлечь правильные результаты из ошибочных данных, что в общем справедливо для любых приборов, контролируемых микрокомпьютерами.

Применение более дешевых полярографов (без микрокомпьютеров) не исключает их частичной автоматизации, в частности, для контроля отдельных стадий в ИЭА; временные интервалы этих стадий (деаэрирование растворов, предэлектродлиз, успокоение раствора, перемешивание раствора и т. д.) могут быть запрограммированы.

Полярографические приборы, выполняющие функции одноцелевых анализаторов и мониторов, должны нормально функционировать длительное время без вмешательства операторов.

10. Для полевых испытаний нужны приборы малого веса, нечувствительные к механическим воздействиям и питающиеся от низковольтных источников. Всем этим требованиям удовлетворяют полярографы на полупроводниках и интегральных схе-

мах. Более сложна проблема создания удобного сенсора, особенно если он основан на применении р. к. э. Но и эта задача может быть решена. Поэтому полярографы входят в состав оборудования большинства передвижных лабораторий анализа атмосферы и вод. В ряде работ описано применение полярографии в лабораториях флотации, главным образом при определении следов ионов тяжелых металлов в морских водах. Автоматизированный инверсионный электроанализатор воды, обеспечивающий определение компонентов для требуемых интервалов концентраций и запись результатов после цифрового преобразования на магнитной ленте, описан в работе [13]. Оператору остается раз в неделю заменить кассету с лентой. Результаты, записанные на кассетах, потом обрабатываются компьютером.

Для работы в полевых условиях сконструировано множество видов одноцелевых анализаторов.

11. Обычная полярографическая аппаратура с необходимыми вспомогательными принадлежностями без привлечения компьютеров стоит значительно меньше, чем аппаратура для атомно-абсорбционной спектрометрии или газовой хроматографии. Простые приборы для классической полярографии могут быть собраны из обычных деталей радиоэлектроники при ничтожной стоимости последних [14] (см. также гл. 13); единственным более или менее дорогостоящим прибором является регистрирующее устройство.

#### 4.6. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФИИ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Тенденции развития полярографической аппаратуры, направленные главным образом на повышение чувствительности измерений, в большей или меньшей степени определяются требованиями, предъявляемыми к анализу объектов окружающей среды. Это, прежде всего, потребность в высокочувствительном и недорогом методе определения следов тяжелых металлов. ДИП (особенно в сочетании с ИЭА), несомненно, является таким методом, позволяющим оценивать содержание не только всех веществ (неорганических и органических), определяемых классической полярографией, но и веществ, способных адсорбироваться на поверхности электрода.

В последующих разделах этой главы обобщены сведения по применению полярографии для определения неорганических и органических веществ, представляющих интерес с точки зрения охраны окружающей среды. Здесь следует упомянуть библиографию по полярографии на период до 1967 г. [15], поскольку многие вопросы по полярографическому анализу, которые по тем или иным причинам не обсуждаются в настоящей книге, можно найти в этой публикации.



#### 4.6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С многочисленными методиками определения разнообразных неорганических веществ можно познакомиться в классических монографиях по вопросам полярографии, опубликованным в то время, когда термин «охрана окружающей среды» еще не существовал.

Многие «новые» методики полярографического анализа были как бы «открыты» вновь, а некоторые устаревшие претерпели модификацию, что, к сожалению, часто происходило без ссылок на первоисточники.

Вопросы, связанные с полярографическим определением металлов, других неорганических и многих органических веществ в водах, атмосфере, почвах, биологических объектах и т. д. подробно обсуждаются в монографии Бжезины и Зумана [16], в которой можно найти методики определения Cr, Fe, Co, Mn, Ni, тяжелых, цветных и щелочных металлов в самых разнообразных по природе и составу матрицах, а также анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  и  $\text{NO}_3$ ), кислорода и поверхностно-активных веществ в водах. Известны методики определения большого числа веществ в воздухе, в том числе Pb, Cd, Bi, Cu, Zn, ZnO, As, Sb, Cr,  $\text{CrO}_3$ , Mn, V,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , бензола и его гомологов, формальдегида, углеводородов, нитрометана и фенолов. Подробные прописи таких методик, например, для контроля аэрозоля серной кислоты, сульфатов щелочных металлов, газов, содержащих оксиды азота, соединений таллия и железа, приведены в работе [17].

Неорганический полярографический анализ, связанный с оценкой загрязненности речных вод ионами металлов, попадающими в эти воды со сбросами заводов, рудников, коммунальных отходов, часто требует осуществления непрерывного контроля (мониторинга). Использование для этих целей ДИП в прямом варианте имеет несомненные преимущества при интервале концентраций загрязнений между 10 и 100 млрд<sup>-1</sup>. Этот метод использован для анализа питьевой воды, загрязненной ионами  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , которые попадают в воду с отходами цинковых плавильных печей [18]. При использовании в качестве фонового электролита 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  пики мышьяка и свинца регистрируют соответственно при  $-0,29$  и  $-0,46$  В (нас. к. э.). В обширном обзоре [19] рассмотрено определение селена в природных водах различными методами анализа, в том числе и полярографическим методом. Опубликованные данные по качественному и количественному определению различных физико-химических форм селена в водах различного происхождения получили в работе [19] критическую оценку. Уран может быть определен методом ДИП на уровне субнаносодержаний [20] при использовании ставшей классической каталитиче-

ской реакции между ионом  $U^{3+}$ , образующимся на электроде в результате восстановления  $UO_2^{2+}$  и ионом  $NO_3^-$ . Уран также может быть определен с предварительным накоплением на ртутном электроде за счет адсорбции его комплекса с пирокатехином. Этот вариант позволяет определять уран на уровне  $5 \cdot 10^{-9}$  моль/л и выше [21]. Метод успешно применен для определения урана в морской воде; медь отделяют на ионообменной смоле Dowex A1 в кислой среде, содержащей ДЦТА (уран в этих условиях смолой не сорбируется). Для определения молибдена в промышленных сточных водах можно использовать каталитическую полярографическую волну, регистрируемую в присутствии 8-гидроксихинолина в слабой кислой среде, содержащей избыток ионов  $NO_3^-$  [22]. Для условий ДИП градуировочный график для молибдена линеен в интервале  $1 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л, а предел обнаружения составляет  $0,4 \text{ млрд}^{-1}$  молибдена.

Для определения анионов в воде наиболее часто применяют ионометрию с ИСЭ, тем не менее в некоторых случаях, особенно при определении ионов  $NO_3^-$  и  $CN^-$ , для которых возможности ИСЭ ограничены, полярография может оказаться весьма эффективной. Новая методика определения микроконцентраций ионов  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$  в твердых пробах и воде приведена в [23]. Описано определение иона  $NO_2^-$  в присутствии 100-кратного количества ионов  $NO_3^-$  на фоне цитратного буфера с  $pH=2,5$  (пик регистрируют при  $-1,0$  В по нас. к. э.) [24]. При определениях по данной методике следует строго выполнять регламентированные условия, поскольку контролируемые пробы быстро разлагаются. Для определения следов  $CN^-$ -иона в воде при концентрациях ниже 1 мг/л можно использовать в качестве аналитического сигнала каталитический ток, обусловленный взаимодействием комплекса никеля с этаноламином и  $CN^-$ -ионом. Для этих целей можно использовать ДИП с быстрой разверткой потенциала (полярограмма регистрируется за период жизни одной капли ртути), фиксируя пик при  $-1,70$  В (нас. к. э.) [25]. Хлорангидрид циануровой кислоты, получаемый полимеризацией хлорциана, можно определять в воздухе после абсорбции метанолом. Определяемое соединение дает на дифференциальной импульсной полярограмме пик при  $+0,125$  В на фоне смеси ацетатного буфера с метанолом. Возможен вариант определения этого же вещества с адсорбционным накоплением соединения на ртутном электроде. Методика позволяет определять  $n \cdot 10^{-2}$  мг/м<sup>3</sup> соединения в воздухе [26].

Содержания  $SO_2$  ( $\approx 0,1 \text{ млн}^{-1}$ ) в воздухе можно непрерывно контролировать, поглощая определяемый компонент 0,1 М раствором LiCl в диметилсульфоксиде [27].

Проблема определения следов тяжелых металлов в воде, чаще всего с привлечением методов ИЭА, является предметом

огромного числа публикаций. Этому вопросу посвящен специальный раздел книги (см. 4.3), и поэтому мы ограничимся только несколькими примерами. Методики, нашедшие применение для определения Cu, Pb, Cd, Zn и Hg в концентрациях  $\leq 1$  нг/л, по существу стандартизованы. Их преимущества и надежность подтверждаются тем фактом, что методики одновременного определения Cu, Cd и Pb, а также Zn и Pb или Tl в питьевой воде включены в стандарт ФРГ [28]. В работе [29] описан анализатор непрерывного действия для определения  $\approx 0,1$  мг/л Zn, Cd, Pb и Cu в водах, использующий сочетание ДИП с ИЭА. Пробы воды подвергают ультрафиолетовому облучению, подкисляют, нагревают до  $95^\circ\text{C}$  для разрушения комплексов металлов, охлаждают, фильтруют, переносят в электрохимическую ячейку, создают в растворе  $\text{pH}=5$ , удаляют кислород и проводят определение. Прибор способен работать в автоматическом режиме около месяца. Описан автоматизированный анализатор для определения следов тяжелых металлов в водах, работающий под контролем микрокомпьютера [30]. Полярография в сочетании с кулонометрией [31] успешно использована для мониторинга Ag, Pb, Cu, Co, Fe, Cd, Zn и Ni в водах для содержания  $< 1$  мг/л. Работа анализатора в течение нескольких месяцев не нуждается в контроле со стороны оператора.

Множество работ посвящено мониторингу следов тяжелых металлов в природных водах [32—34] и вообще при решении задач экологической химии [35]. Важным вкладом полярографического анализа в эту область следует считать возможность изучения с его помощью различных форм металлов в виде разнообразных комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами (карбонат-, фосфат-ионами и т. п.) [36, 37]. Вообще полярография представляется наиболее чувствительным из аналитических методов, пригодных для мониторинга тяжелых металлов в морских водах непосредственно по месту отбора проб.

Для высвобождения металлов (например, Sn, Cu, Pb и др.) из биологических матриц (из растений, планктона, донных осадков, тканей рыб, фруктовых соков) рекомендован растворитель Lumatom, предложенный К. Кёрнером (ФРГ) и представляющий собой раствор четвертичного аммониевого основания в толуоле. Lumatom может находиться в полярографируемом растворе, не влияя на результаты определений. Градуировочные графики металлов в его присутствии сохраняют линейность в интервале от  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  моль/л. В присутствии Lumatom методы ИЭА позволяют определять нанограммовые содержания металлов при времени предэлектродлиза  $\approx 60$  с [38].

Следы металлов в виде аэрозолей в воздухе также определяются методами ИЭА. Контролируемый воздух прокачивают

через мембранный фильтр, который затем минерализуют, а собранные на нем следы металлов переводят в раствор. Последующее определение проводят на фоне наиболее удобного электролита. Иногда подобные определения проводят для установления корреляций между содержанием аэрозолей тяжелых металлов (особенно свинца) и интенсивностью движения автотранспорта в отдельных районах [39, 40] или в различное время дня. Ряд исследований посвящен определению следов Cu, Zn, Mn и Fe в атмосфере промышленных районов [41]. Результаты определения аэрозолей ряда других металлов (Ni, Cr, Fe, Se) и анализа их смесей в зоне промышленных предприятий систематизированы в обзоре [42]. Около 2000 л воздуха прокачивали через ацетилцеллюлозный фильтр при скорости потока 130—150 л/мин. Аналогичным образом можно определить содержание в парах различных свинецорганических соединений. Поскольку известно, что около 90% всех видов токсичных металлов содержатся в дождевых водах и, следовательно, они легко могут усваиваться растениями и живыми организмами, обязательным становится анализ и атмосферных осадков [43]. Показано, что концентрация токсичных металлов достигает наивысшего значения в течение первых двух часов выпадения дождя, а затем заметно падает.

При определении аэрозоля серебра после диспергирования AgI в облака чувствительность полярографического метода (предел обнаружения  $\approx 10^{-11}$  моль/л) превосходит этот показатель даже для нейтронно-активационного анализа [44].

Рассмотрено [45] применение ИЭА в комплексном исследовании окружающей среды определенного района (Staten Island, New York). Исследователи исходили из предположения, что присутствие тяжелых металлов может служить индикатором степени загрязненности окружающей среды подобно тому, как присутствие бактерий *E. coli* служит индикатором микробиологических загрязнений воды. В проводимых исследованиях содержание тяжелых металлов непрерывно контролировали в водах вокруг и на самом острове, в воздухе и ракушках, что позволило получить полное представление о влиянии степени загрязненности воды на циркуляцию продуктов питания. Волосы и ногти живущих в данном районе людей, рассматриваемые как конечный объект возможного воздействия загрязнений, также были подвергнуты анализу. Установленный высокий уровень содержания тяжелых металлов в биосфере коррелировал с широким распространением в этом районе смертельных случаев от рака и сердечно-сосудистых заболеваний. При проведении этой работы результаты, полученные с помощью ИЭА, были сопоставлены с данными атомно-абсорбционной спектрометрии. К преимуществам ИЭА следует отнести возможность работы с крайне малыми пробами (20 мг), например при анализе волос

и ногтей. Недостатком ИЭА является необходимость модификации методики анализа в зависимости от типа контролируемой матрицы и продолжительности выполнения определений.

#### 4.6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Полярографическое поведение органических соединений подробно обсуждено в продолжающей представлять интерес монографии Бжезины и Зумана [16], в которой дана основная информация о способности к электровосстановлению различных функциональных групп, механизмах реакций и способах выделения определяемых соединений из биологических матриц. Многие не способные к электровосстановлению органические соединения могут быть переведены в электроактивное состояние (например, в нитрозо-, а чаще всего в нитросоединения). Более того, способность к полярографическому восстановлению может быть предсказана на основании структуры соединений, а условия определений можно выбрать по аналогии с условиями определения соединений, для которых методики анализа уже разработаны. Электрохимическое поведение органических соединений обобщено в табличной форме [46].

Более сложно ответить на вопрос, способно ли данное органическое соединение окисляться в условиях вольтамперометрии (т. е. при использовании твердых электродов вместо ртутных, для которых работа в положительной области потенциалов исключена). Некоторые виды соединений электрохимически окисляются достаточно легко, но не удовлетворяют требованиям чисто аналитического характера, в соответствии с которыми регистрируемые волны или пики могут быть измерены и должны быть воспроизводимы. Способность к окислению существенно зависит от материала электрода и состояния его поверхности. Детально эти вопросы обсуждены в [47], главным образом с позиций детектирования в жидкостной хроматографии.

Основная проблема применения полярографии для определения важных для охраны окружающей среды органических соединений заключена в выборе метода выделения именно этих соединений из матрицы до проведения собственно полярографического анализа; однако аналогичная проблема возникает для любого аналитического метода при определении органических соединений. Преимущество полярографии, особенно ДИП, благодаря высокой чувствительности (область определяемых содержаний на уровне мкг/г), состоит в возможности работы с малыми по массе и объему пробами. Для полярографического анализа часто допустимы более простые методики предварительного выделения соединений, чем, например, газохроматографические. Предварительная подготовка проб также может быть существенно упрощена из-за возможности проведения по-

лярографических определений не только в водных, но и неводных средах.

Обычно полярнографическая методика включает ряд стадий, большинство из которых связано с пробоподготовкой. Прежде всего необходимо выбрать методику пробоотбора и способ хранения проб с последующим выделением определяемого соединения. Выделенное соединение достаточно часто нуждается в дополнительной очистке, но зато необязательной, из-за высокой чувствительности полярнографических методов, становится стадия предварительного концентрирования (не следует смешивать с предварительным концентрированием в методах ИЭА). Если определяемое соединение не способно к восстановлению, его в некоторых случаях можно перевести в производное, обладающее электрохимической активностью (например, фенол — в нитрофенол). Только после перечисленных процедур проводить собственно полярнографическое определение.

Еще до пробоотбора следует рассмотреть возможность образования ряда новых соединений за счет реакций определяемого соединения с другими соединениями в отбираемой пробе контролируемого материала, а также вероятность разрушения этих соединений, образования метаболитов и т. д. Типичным примером сложности решаемой проблемы может служить анализ выбросов в атмосферу, компоненты которых реагируют друг с другом и с соединениями уже находящимися в атмосфере. Определяемые токсичные соединения могут превращаться в новые, даже еще более токсичные соединения, в процессе их перевода в жидкое состояние (например, фенол превращается в хлорфенол), и естественно, что такие продукты также подлежат определению. Стадия выделения и другие операции должны проводиться в «мягких» условиях, поскольку некоторые соединения способны легко разлагаться (например, пестициды).

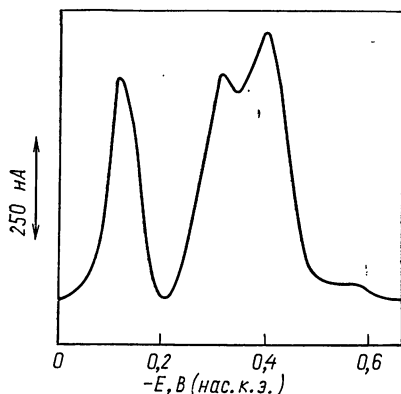
Таким образом, выбор методики определения будет сильно зависеть от состава пробы. Например, методика определения загрязнений в сточной воде во многом связана с источником этой воды, т. е. содержанием в ней сопутствующих компонентов. Подобные, часто специфичные условия должны учитываться на стадии пробоподготовки, даже если собственно полярнографическое определение проводится при одних и тех же неизменных условиях. Именно по этой причине большинство публикаций по аналитическому контролю окружающей среды содержат подробные прописи процедуры пробоподготовки.

Исходя из сказанного, приводимые ниже сведения вряд ли можно считать высокоинформативными и способными заменить привлечение первоисточников.

Мониторинг пестицидов получил широкое распространение, продиктованное мероприятиями по охране окружающей среды, поскольку положительные экономические эффекты от примене-

Рис. 4.1. Дифференциальная импульсная полярограмма 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при  $\text{pH}=6$  после нитрования смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2).

Концентрация пробы — 100 мкг/л; р. к. э.: период капания — 1 с; амплитуда импульса — 25 мВ; скорость развертки потенциала — 2 мВ/с. Первые три пика соответствуют восстановлению нитрогрупп [55]



ния пестицидов в сельском хозяйстве сопровождаются негативными последствиями, вызываемыми в ряде случаев неосторожным обращением с веществами, которые могут оказаться высокотоксичными. Мониторинг таких соединений в окружающей среде связан не только с огромным интересом к ним гигиенистов, но и работников сельского хозяйства, пищевой промышленности, врачей и ветеринаров. Особое внимание следует обращать на определение остаточных содержаний пестицидов в различных, прежде всего биологических, материалах, водах и т. д.

Как отмечалось выше, собственно определению предшествует совокупность операций по пробоподготовке, которые часто затруднены из-за высокой лабильности определяемых соединений. Некоторые пестициды плохо растворимы в воде, и поэтому при их определении фоновый электролит должен содержать неводный растворитель. Полярографическое определение пестицидов рассмотрено в ряде монографий [48, 49] и обзоров [50—53].

Как отмечалось выше, собственно определению предшествует совокупность операций по пробоподготовке, которые часто затруднены из-за высокой лабильности определяемых соединений. Некоторые пестициды плохо растворимы в воде, и поэтому при их определении фоновый электролит должен содержать неводный растворитель. Полярографическое определение пестицидов рассмотрено в ряде монографий [48, 49] и обзоров [50—53].

Пестициды, содержащие нитрогруппу, такие как паратион и метилпаратион, можно определять при любом значении  $\text{pH}$  фонового электролита; то же можно сказать о параоксоне и *n*-нитрофеноле, являющемся продуктом метаболизма паратиона [54]. После нитрования можно определять гербициды на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (это соединение в смеси с 2,4,5-трихлорпроизводным использовали как дефолиант во время войны во Вьетнаме под названием «оранжевый агент»). Описаны [55] результаты детального изучения процесса нитрования указанных выше соединений, включая влияние состава нитрующей смеси, времени проведения реакции и температуры (рис. 4.1). Приведены сведения по экстракции остаточных количеств определяемых соединений из ирригационных вод незасеянных полей, сводящей до минимума совместную экстракцию сопутствующих компонентов (гуминовых кислот, других пестицидов). Фенитротрион определяли в дренажных водах полей [56]. ДДТ может быть определен после экстракции из водных

растворов в тетрахлорметан с последующим выпариванием пробы и нитрованием остатка [57]. Образовавшиеся тетранитропроизводные определяют после разбавления раствора воднометанольной смесью. Гексахлорциклопентадиен и его аналоги определяют в среде ацетонового раствора иодида тетраэтиламмония после экстракции в бензол [58]. Для определения оловоорганических соединений, применяемых в качестве пестицидов, предложена высокочувствительная методика на основе ИЭА [59]. Металлоорганические соединения типа пестицидов на основе дитиокарбаматов (цинеб, циром) дают полярографическую волну, отвечающую восстановлению  $Zn^{2+}$  на фоне 0,2 М NaOH при  $-1,42$  В. При окислении диэтилдитиокарбаматов регистрируют анодную волну при  $-0,41$  В на фоне 0,5 М  $NH_3 + NH_4Cl$  [60]. Цинеб, манеб и циром способны адсорбироваться на ртутном электроде, благодаря чему они могут быть сконцентрированы на электроде при содержаниях  $< 0,1$  мг (например, после выделения из фруктов, отходов и т. д.) [61].

Методы ИЭА применены для непрерывного контроля содержания пестицидов, образующих малорастворимые соединения с ионами ртути; эти пестициды предварительно концентрируют при потенциале ионизации ртути, а процесс растворения образовавшегося соединения регистрируют полярографически. Такой подход реализован для пестицидов, полученных на основе тиомочевины [51]. Предел обнаружения таких высокотоксичных гербицидов, как паракват и дикват, полученных на основе солей бипиридила, при применении ДИП составил  $50 \text{ млрд}^{-1}$  [62].

При анализе водных растворов (загрязненная вода, экстракт растительных тканей) паракват и дикват сорбировали на сильнокислом ионообменнике (Amberlite IR 120), элюировали насыщенным раствором  $NH_4Cl$  и определяли оба соединения в элюенте методом ДИП [63], регистрируя пики восстановления при  $-1,12$  (паракват) и  $-1,02$  (дикват) В (нас. к. э.). Предел обнаружения для обоих соединений одинаковый и составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/л. В монографии [48] обсуждена полярография фосфорорганических соединений, которые также определяют методом, основанным на ингибировании карбоксиэстеразы: непрореагировавший фермент высвобождает 2-нафтол из 2-нафтолацетата и полученный продукт полярографически определяют после нитрования. Метод позволяет определять  $< 1 \cdot 10^{-8}$  моль/л ингибитора [64]. Применительно к определению пестицидов проведено сравнение возможностей полярографии со спектрометрией и газовой хроматографией [65]. Полярографические методы имеют преимущество в чувствительности и допускают использование более простых методик выделения определяемых соединений [66]. Некоторые инсектициды на основе метилкарбамата (метокарб, битокarb, карбарил и т. д.) элект-



ронеактивны, но способны вызывать тензаметрические пики (см. 3.2), по высоте которых возможно определение  $\geq 5 \cdot 10^{-6}$  моль/л указанных выше соединений [67] на фоне фосфатного буфера с  $\text{pH}=8,4$ ; предел обнаружения альдекарба  $\approx 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Метод ДИП с р. к. э. применяли для определения тиазиновых гербицидов (азипротрин, десметрин, метопротрин, мербитрин, атразин, симазин, тербутилазин, метрибузин) с пределом обнаружения  $\approx 5 \cdot 10^{-8}$  моль/л [68].

Фоновыми электролитами служат 0,05 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или буферные растворы с  $\text{pH}$  не ниже 2,5. В анализе вод определяемые вещества иногда экстрагируют с хлороформом из проб с  $\text{pH}$ , доведенным до 8—9. Полярографическое определение серосодержащих гербицидов (метонил, альдекарб) можно осуществить по их каталитическим токам [69]. Для определения многих токсичных и канцерогенных соединений, включая фенолы и амины (бензидин, о-дианизидин, нафтиламин, дифениламин, *n*-хлорфенол и т. д.), при содержаниях от  $n$  млн $^{-1}$  до  $n$  млрд $^{-1}$  можно использовать токи анодного окисления на угольном пастовом электроде [70—72]. Серьезное внимание уделено использованию электроокисления для определения различных полициклических веществ, например,  $10^{-8}$  моль/л бензпирена в безводном ацетонитриле на фоне  $\text{NaClO}_4$ . Определение органических соединений данного класса удобно проводить с использованием вращающегося платинового или стеклоуглеродного электрода на фоне 0,1 М гексафторфосфата тетрабутиламмония.

Использование полярографии для определения нитрозосоединений, обладающих канцерогенными свойствами, имеет определенные преимущества. Эти вещества часто содержатся в пищевых продуктах, напитках и атмосфере и могут приводить к образованию в организме, особенно в желудке, где всегда сохраняется кислотная среда, соответствующих нитрозаминов. В нейтральных и слабокислых средах в присутствии альдегидов, фенольных соединений и т. д. возможно образование *N*-нитрозаминов. Они могут образовываться в присутствии нитратов под действием бактерий, восстанавливающих нитраты до нитритов, что является одной из причин обязательного контроля содержания нитратов, постоянно присутствующих в питьевых водах, овощах и т. д.

Полярографическое поведение нитрозаминов было исследовано до того, как стали известны канцерогенные свойства этих соединений [73]. Такие соединения, как, например, производные пролина, пирролидина и пиперидина, их алифатические и ароматические производные восстанавливаются на р. к. э. при  $\text{pH}=0$  с участием четырех электронов в две ступени. Первая волна с  $E_{1/2}=-0,6$  В отвечает восстановлению до гидроксил-амина, вторая с  $E_{1/2}=-0,7$  В — до гидразина. Аналогичные ре-

зультаты были получены [74] для алифатических нитрозаминов. Однако, количественное определение следов нитрозаминов стало возможным только после появления современных полярографических методов с устранением тока заряжения, например ДИП. На фоне 0,1 М растворов HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различные канцерогенные нитрозамины (N-нитрозопирролидин, N-нитрозопролин, N-нитрозо-4-гидроксипирролин) определяются с пределом обнаружения  $\approx 7 \cdot 10^{-8}$  моль/л [75]. Методом ДИП были определены N-диметилнитрозамин и N-нитрозопролин в воде и плазме крови при содержаниях от 0,2 до 20 млн<sup>-1</sup> [76], а также N-нитрозо-N-метиланилин в крови и моче [77]. ДИП использовали для определения N-нитрозо-N-метиланилина в биологических объектах [78] с пределом обнаружения  $\approx 10^{-7}$  моль/л. Для определения летучих нитрозаминов в копченостях и бекона разработана методика их косвенного определения после фотохимической конверсии нитрозаминов в потоке  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора NaOH в нитрилы с последующим амперометрическим детектированием нитрилов на платиновом электроде в кислой среде. Предел обнаружения соответствует  $\approx 1$  нг N-нитрозодипропиламина [79]. Метод ДИП использован для определения нитрозаминов в жидкостях для шлифовальных станков в металлургии и машиностроении [80]. Поскольку концентрация диэтиламина и нитрита в этих жидкостях достаточно высока, то следует учитывать возможность образования N-нитрозодиэтиламина, подлежащего обязательному контролю.

Возможности электроанализа применительно к канцерогенным веществам рассмотрены в работе [70], в которой приведена обширная библиография по данному вопросу. Определение нитросоединений при содержаниях от 1 до 10 мкг/кг методом ДИП не представляет особых трудностей, но выделение определяемых компонентов из реальных проб является сложной задачей. Эти трудности были тщательно исследованы в работе [81] на примерах определения диметилнитрозамина в пиве и солоде с оценкой полученных результатов и обсуждением возможностей применения разработанной методики к другим объектам.

Найдено, что ВЭЖХ с полярографическим детектированием удобна для разделения и определения нитрозаминов [75, 82—84]. В связи с особой важностью этого гибридного метода в аналитической химии нитрозаминов полярографическое поведение ряда этих соединений (N-нитрозодиэтиламин, N-нитрозопролин, N-нитрозодифениламин и N-нитрозодибутиламин) исследовано в метанольных и ацетонитрильных растворах фоновых электролитов [85]. Нитроамины можно определять и более чувствительными, чем полярография, методами, но в этом случае аппаратура будет стоить много дороже, в то время как полярография может быть без больших затрат положена в ос-

нову создания широких региональных сетей лабораторий аналитического контроля. Полярография находит применение и при определении канцерогенов других типов, таких как афлатоксины [86] и токсины трихоценового ряда [87].

Помимо чисто аналитической функции полярографию можно использовать для выявления мутагенных и канцерогенных свойств различных соединений, приобретенных в результате их взаимодействия с нуклеиновыми кислотами. Например, 7-метилгуанин был обнаружен в кислых гидролизатах нуклеиновых кислот после алкилирования [88]. Алкилирующие реагенты, рассматриваемые как мутагены и канцерогены, способны воздействовать на ДНК и РНК через алкилирование атома азота в положении 7 в гуанине. Степень превращения гуанина в 7-алкилгуанин можно принять за меру алкилирования нуклеиновой кислоты. Применение ДИП для исследования данного процесса основано на электроокислении 7-метилгуанина на стеклоуглеродном электроде в буферной среде при  $pH=1,2$ . Для определения степени метилирования ДНК оценивают отношение концентраций 7-метилгуанина и гуанина, каждый из которых дает на полярограмме хорошо выраженные пики с разностью потенциалов  $\approx 150$  мВ. Предложенный метод обеспечивает прямое определение соотношения концентраций двух указанных соединений без их разделения после кислотного гидролиза ДНК.

Метод ДИП может быть использован для доказательства структурных изменений в молекуле ДНК [89], вызываемых чисто физическими факторами (температура, облучение) или химическими реагентами (например, N-метил-N-нитрозомочевиной [90], N-ацетокси-N-2-ацетиламинофлуореноном, фосфоорганическими соединениями). Результатом таких взаимодействий будет изменение высоты пика, принадлежащего природной ДНК, и вероятное появление нового пика, соответствующего денатурированной ДНК, поскольку эти формы ДНК могут быть дифференцированы методом ДИП.

В «Перечне приоритетных (наиболее опасных) загрязнений» [91] указан ряд веществ, используемых в производстве полимеров и прежде всего акролеин, акрилонитрил и винилхлорид. Все эти соединения определяются полярографически.

Исследовано полярографическое поведение акрилонитрила метакриловой кислоты и ее этилового, бутилового и пропилового эфиров [92]. Эфиры восстанавливаются около  $-2,0$  В (нас. к. э.) в 0,1 М растворе бромида тетраметиламмония в 50%-м этаноле, а акрилонитрил восстанавливается при  $-1,85$  В (нас. к. э.) в водных растворах. На фоне перхлората тетраэтиламмония акрилонитрил дает полярографическую волну с  $E_{1/2} = -2,2$  В (нас. к. э.) [93]. Формальдегид и нитрилы гликолевой кислоты не мешают определению акрилонитрила на фоне 0,02 М

раствора иодида тетраметиламмония [94]. Методом ДИП могут определяться следы (от 1 до 100 млн<sup>-1</sup> акрилонитрила) при потенциале пика восстановления — 2,0 В (нас. к. э.) [95]. Акрилонитрил, метилбромид, дибромэтилен и тетрахлоруглерод определены в воздухе полярографически на фоне гидроксида тетраметиламмония [96]. Акролеин определяют методом ДИП в воде с пределом обнаружения  $\approx 50$  мкг/л на фоне фосфатного буферного раствора с рН=7,2. Потенциал пика акролеина для этой среды — 1,22 В (нас. к. э.) [97]. Некоторые эфиры винилового спирта были определены в воздухе и воде [98]. Для определения ненасыщенных соединений типа винилхлорида или 1,1-дихлорэтилена может быть использована легкость их бромирования с образованием полярографически активных соединений [99]. Винилхлорид, 1,2-дихлорэтилен, 1,1,2-трихлорэтилен и ацетилен бромруют 5 М раствором брома в ледяной уксусной кислоте [100]. При определении винилхлорида через бромирование достаточно 1 моль/л брома при времени протекания реакции от 10 до 20 мин. Различия в значениях  $E_{1/2}$  индивидуальных бромированных соединений достаточны для осуществления анализа смесей этих соединений.

Разработан ряд косвенных методов определения в водах различных веществ после их нитрования (например, моющих средств типа алкилбензолсульфонатов) [101]. Аналогично определялись гуминовые вещества и сульфоновые кислоты лигнина [102]. Повышения чувствительности (предел обнаружения  $\approx 50$  мкг/л) определения гуминовых веществ в питьевых водах можно достичь, используя каталитическое влияние этих веществ на токи восстановления одновалентной меди на поверхности р. к. э., блокированной поверхностно-активными веществами [103].

Реакция нитрования использована при определении бензола, толуола, фенола и других веществ [16]. Бензол можно определять в воде после переноса его током азота из объема пробы в нитрующую смесь; аналогично — фенол после экстракции его эфиром [104]. Следы взрывчатых веществ на основе нитросоединений (нитроглицерин, 1,2-пропиленгликольдинитрат, тринитротолуол и т. д.) можно определять в водах без предварительной экстракции [105].

Молочную кислоту определяли в загрязненных, в частности, сточных водах силосохранилищ [106], после окисления ее перманганатом калия до пировиноградной кислоты, дающей полярографическую волну с  $E_{1/2} = -1,10$  В на фоне буферного раствора с рН=4.

Важной задачей современной аналитической химии является анализ кормов на содержание стимуляторов роста, используемых в животноводстве, а также определение остаточных загрязнений стимуляторами и их метаболитами органов и мышц

мясных животных. Методом ДИП определение такого стимулятора роста, как нитровин, возможно при его содержании  $\geq 1$  мг/кг в комбикормах [107]. Остаточные содержания карбадокса и его метаболитов определены в печени и почках телят после их 14-дневного откармливания при вводимых дозах карбадокса  $\approx 60$  млн<sup>-1</sup>. При этом удалось обнаружить только  $\leq 50$  млрд<sup>-1</sup> стимулятора в лиофилизированном биологическом материале [108]. Следы способствующих росту животных эстрогенных гормонов (эстриол, эстрон, эстрадиол, диэтилстильбэстрол, диенэстрол, зеранол) можно определить в мясе методом ВЭЖХ с вольтамперометрическим детектированием [128].

Неправильное применение лекарственных препаратов и злоупотребление ими становится с каждым годом все более и более серьезной проблемой. Метод ДИП оказался весьма полезным чувствительным способом определения лекарственных и токсичных веществ, а также их метаболитов в биологических матрицах. Ряд работ в этой области посвящен определению замещенных нитроимидазолов, бензодиазепамина (дiazepam), хлордiazэпоксида (радепур, либриум), нитрозепам (мегадон) и т. д. [109]. В моче diaзепам может быть определен без стадии выделения методом ДИП после разбавления пробы ацетатным буфером (pH=4,6) в соотношении 1:9. Тем же методом diaзепам и его метаболиты можно контролировать после их разделения методом тонкослойной хроматографии.

Полярграфия может быть успешно использована для определения многих органических веществ в воздухе, например, вблизи промышленных предприятий или воздухе производственных помещений. Например, в монографии [42] описано определение этим методом ряда веществ (табл. 4.1) как индивидуально, так и в их смесях. Предел обнаружения зависит от используемого варианта полярграфического метода (ДИП обеспечи-

Таблица 4.1. Полярграфическое определение органических веществ в воздухе

| Вещество          | Фоновый электролит   | $E_{1/2}$ , В<br>(нас. к. э.) | Предел обнаружения,<br>мг/м <sup>3</sup> |
|-------------------|--|-------------------------------|--|
| Акролеин          | 0,1 М НСl  | -1,20                         | 0,008                                    |
| Ацетальдегид      | 0,1 М LiOH   | -1,90                         | 0,008                                    |
| Гексахлорбутадиен | 0,2 М иодид тетрабутиламмония в 80%-м этаноле  | -1,12                         | 1,6                                      |
| Нитроциклогексан  | 0,1 М NaOH+5%-й формальдегид   | -1,05                         | 0,33                                     |
| Формальдегид      | 0,1 М LiOH   | -1,60                         | 0,02                                     |
| Фурфурол          | 0,1 М K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +0,125 М гидрохлорид гидроксиламина | -0,75                         | 0,02                                     |

вает наиболее низкие значения) и обычно составляет  $\approx 0,1$  мкг/л. Приведенная оценка определяет рабочий объем пробы, который, как правило, соответствует объему воздуха, пропущенного в течение 10—30 мин со скоростью 0,5—2,0 л/мин через ловушку с поглощающим раствором. Иллюстрацией сказанному может служить методика определения фурфурола в воздухе.

По этой методике пробу контролируемого воздуха (15 л) пропускают со скоростью 0,5 л/мин через ловушку, в которую залито 3 мл 0,1 М раствора оксалата калия, содержащего 0,125 моль/л гидроксилamina. Фурфурол определяют количественно по градуировочному графику, для построения которого навеску фурфурола (3—4 капли) растворяют в 10 мл этанола и разбавляют этанолом до 50 мл, затем спиртовой раствор разбавляют водой, создавая концентрацию фурфурола 100 мкг/мл, и из полученного раствора разбавлением фоновым электролитом готовят градуировочные растворы с содержанием фурфурола 0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мкг, что соответствует интервалу его концентраций от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Проблемы, аналогичные рассмотренной выше, обсуждены и в монографии [17], включающей обширную номенклатуру органических веществ, определяемых полярнографическими методами. В этой же монографии приведены подробные прописи методик определения некоторых веществ (фталевая кислота, бензол и его гомологи, тринитротолуол, нитробензол, этиленгликоль, формальдегид, метиловый эфир метакриловой кислоты и стирол) полярнографическими методами в атмосфере.

#### 4.6.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

Отдельный раздел данной главы не случайно посвящен использованию адсорбции при детектировании или определении электронеактивных веществ. Сразу же после открытия полярнографии был разработан метод непрерывного контроля чистоты воды после коагуляционной очистки, основанный на подавлении коллоидами кислородного полярнографического максимума. Автоматический прибор, названный «Коагулограф» [110], работающий на этом принципе, был разработан в Чехословакии фирмой Prague Water Supply перед второй мировой войной. Правда, методы анализа, основанные на влиянии контролируемых веществ на высоту полярнографического максимума первого или второго рода, неселективны, хотя все еще находят применение, например, при определении следов ПАВ в морской воде [111]. Эффект подавления полярнографических максимумов использован при определении детергентов в промышленных и сточных водах [112]. ПАВ можно также определять методами ИЭА после адсорбционного накопления на поверхности ртутного капельного электрода [113].

Помимо использования влияния ПАВ на высоту полярографических максимумов можно воспользоваться для этих же целей изменением значений токов заряжения с помощью переключателя Калоусека, периодически изменяющего потенциал рабочего электрода, начиная от  $-0,6$  В (нас. к. э.) в направлении непрерывно возрастающих отрицательных значений. Переключатель Калоусека является составной частью полярографов, выпускаемых фирмами Metrohm (Швейцария) и Bruker (ФРГ). Оба описанных выше метода были использованы для определения анионных и неионогенных ПАВ в сточных водах больниц [114]. Насыщенные углеводороды ( $0,02-100$  мг/л) определяли в морской воде теми же методами [115]. Высокочувствительное определение ПАВ можно осуществить по электрокапиллярным кривым [116].

Быстрое периодическое изменение потенциала р. к. э. (т. е. в сущности, переменноточковой полярографии) заложено в анализатор непрерывного контроля ПАВ в воде [117] при их концентрациях от 1 до 20 мг/л. Измеряемый емкостный переменный ток, являющийся функцией емкости двойного электрического слоя р. к. э., изменяется в присутствии ПАВ (тензаметрия, см. ниже). Заключение о концентрации определяемого вещества делают на основании измерения разности емкостей при достижении равновесия его адсорбции и в отсутствие каких-либо адсорбирующихся веществ (т. е. в условиях холостого опыта).

Оценка степени подавления электрокапиллярной кривой для р. к. э. в перемешиваемом растворе может стать основой непрерывного контроля содержаний декстрана, четвертичных аммониевых оснований и веществ аналогичного типа [118].

Одним из наиболее распространенных методов полярографического контроля ПАВ является тензаметрия. По существу в этом методе имеют дело с полярографией с наложением переменного или импульсного напряжения на линейно возрастающее напряжение поляризации с регистрацией полярограммы раствора, содержащего поверхностно-активное вещество. ПАВ адсорбируются на поверхности р. к. э. и изменяют (как правило, уменьшают) емкость двойного электрического слоя, что проявляется на регистрируемых кривых в виде тензаметрических пиков при потенциалах адсорбции и десорбции определяемых веществ. Высоты этих пиков функционально связаны с концентрацией ПАВ в интервале двух порядков величины. Эта зависимость нелинейна и напоминает изотерму адсорбции. Потенциал пика также изменяется с концентрацией адсорбируемого ПАВ. В присутствии двух или более поверхностно-активных веществ на электроде происходит их конкурирующая адсорбция, поэтому в подобных ситуациях определяемые вещества должны быть заранее полностью разделены. Более подроб-

ное описание тензаметрии можно найти в монографиях [119, 120]. Итак, ПАВ можно накапливать на электроде и определять при последующей регистрации тензаметрических кривых, сканируя потенциал от значения, выбранного для накопления определяемого вещества, в сторону более отрицательных значений [113, 121, 122].

Вопросы определения ПАВ при анализе вод на содержание нефтепродуктов полярографическими методами обсуждены в работе [116], а определения полихлорированных дифенилов, используемых в качестве пластификаторов, изоляторов, гидравлических жидкостей, теплообменных сред и средств пожаротушения — в работе [123]. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия применяется также для определения  $10^{-10}$  моль/л различных лекарственных препаратов [122, 129, 130] и пестицидов [131], а также многих металлов, например урана [21], никеля [132], кобальта [133], щелочноземельных металлов и алюминия [130], образующих адсорбируемые комплексы. Этот вариант ИЭА существенно расширяет область применения вольтамперометрического анализа и рассмотрен в общем аспекте в работах [129, 130].

Следует отметить, что в осциллографической полярографии переменного тока адсорбционные процессы являются одним из главных направлений для осуществления контроля органических веществ — от углеводов до алкалоидов [124]. Этот вариант полярографии был использован для создания диагностической системы токсикологического анализа [125].

#### 4.7. СОЧЕТАНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ С ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Как отмечалось в гл. 1, не существует универсального метода анализа, пригодного для всех случаев жизни, но каждый из методов может оказаться оптимальным при решении конкретной задачи. Иногда можно извлечь пользу из сочетания (гибридизации) различных методов, как, например, при объединении ВЭЖХ с электрохимическим, обычно вольтамперометрическим или полярографическим, детектированием. Более подробно этот вопрос изложен в гл. 9 и в работе [126]. Обзор работ по применению ВЭЖХ с электрохимическим детектированием в анализе объектов окружающей среды (металлоорганические соединения, химикаты для сельского хозяйства и т. д.) приведен в работе [127]. Библиография по использованию электрохимического детектирования в жидкостной хроматографии опубликована фирмой Bioanalytical Systems Inc. (Индиана, США).



# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kalvoda R.: *Chem. Listy* **71**, 530 (1977).
2. Bond A. M.: *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, M. Dekker, New York and Basle 1980.
3. Horák K., Gajda V.: *Chem. Listy* **76**, 561 (1982).
4. Gajda V., Horák K.: *Anal. Chim. Acta* **134**, 219 (1982).
5. Novotný L.: *Proc. J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography*, Prague 1980. Vol. II, p. 129.
6. Vydra F., Sulik K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*, J. Wiley and E. Horwood, Chichester 1976.
7. Гохштейн А. Я., Гохштейн Я. П.: // *Ж. физ. химии*. **36**, 651 (1962).
8. Heyrovský J., Zuman P.: *Practical Polarography*, Academic Press, London, New York 1968.
9. Heyrovský J., Kůta J.: *Principles of Polarography*, Academic Press, London, New York 1965.
10. Kalvoda R.: in Thomas J., Belcher R., West T. S. (eds.), *Recent Advances in Analytical Chemistry*, The Royal Society, London 1982, p. 151; in *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **305**, 621 (1982).
11. Kalvoda R.: *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin (Kl. Chem.)* 1964, No. 1, 285.
12. Breiter J.: *Erzneimittel-Forschung* **28**, 1941 (1978).
13. Turner D. R., Robinson S. G., Whitfield M.: *Proc. J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography*, Prague 1980, Vol. II, p. 179.
14. Kalvoda R.: *Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation*, J. Wiley and E. Horwood, Chichester 1975.
15. *Bibliography of Polarographic Literature 1922—1967*, Sargent-Welch Scientific Co., Skokie, Ill., USA 1969.
16. Březina M., Zuman P.: *Polarography in Medicine, Biochemistry and Pharmacy*, Interscience Publ., New York 1958.
17. Križan V.: *Analysis of the Atmosphere*, Alfa-SNTL, Bratislava and Prague 1981 (in Slovak).
18. Heckner H. N.: *Z. Anal. Chem.* **261**, 29 (1972).
19. Robberecht R., Van Grieken R.: *Talanta* **29**, 823 (1982).
20. Keil R.: *Z. Anal. Chem.* **292**, 13 (1978).
21. Lam N. K., Kalvoda R., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* **154**, 79 (1983).
22. Navrátilová Z., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* — in press.
23. Boese S. W., Archer V. S., O'Laughlin J. W.: *Anal. Chem.* **49**, 479 (1977).
24. Amino R., McDonald J. A.: *Anal. Chem.* **33**, 475 (1961).
25. Stará V., Kopanica M.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **47**, 2214 (1982).
26. Stará V., Jenik J., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* **147**, 371 (1983).
27. Garner R. W., Wilson C. E.: *Anal. Chem.* **44**, 1357 (1972).
28. Klahre R., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Vom Wasser* **51**, 199 (1978).
29. van Duin P. J., de Krenk C. W.: *Proceedings of International Conference on Management and Control of Heavy Metals in the Environment*, London 1979, CEP Consultants, Edinburgh 1979, p. 412.
30. Valenta P., Sipos L., Kramer I. e. a.: *Z. Anal. Chem.* **312**, 101 (1982).
31. Snobloch H., Kellermann W., Kuhl D. e. a.: *Anal. Chim. Acta* **114**, 303 (1980).
32. Nürnberg H. W., Mart L., Valenta P.: *Rapp. Comm. Int. Mer. Médit.* **24**, 8 (1977).
33. Nürnberg H. W.: *The Science of the Total Environment* **13**, 35 (1979).
34. Ройтман Л. И., Павлович Ю. А., Брайннина Х. З.: *ЖАХ*. **36**, 1008 (1981).
35. Nürnberg H. W.: *Pure Appl. Chem.* **54**, 853 (1982).
36. Nürnberg H. W., Valenta P., Mart L. e. a.: *Z. Anal. Chem.* **282**, 357 (1976).
37. Piotrowicz S. R., Springer-Young M., Puig J. A., JoSpencer M.: *Anal. Chem.* **54**, 1367 (1982).
38. Membrini P. G., Dogan S., Haerdi W.: *Anal. Lett.* **13**, 947 (1980).

39. Grebenovský E., Mutinká T., Zvozniková K., Štulík.: *Čs. Hygiēna* 22, 320 (1977).
40. Sturrock P. E., Mendez-Merced R.: Proc. 4th Joint Conf. on Sensing of Environmental Pollutants, New Orleans, 1977, p. 189.
41. Peterka J.: Ph. D. Thesis, Mining Institute, Ostrava 1978.
42. Машита М. Д., Салихджанова Р. М., Яворская К. Ф.: Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест. М.: Медицина, 1980.
43. Nürnberg H. W., Valenta P., Nguyen V. D.: in Georgi H. W., Pankrath J. (Eds.), Deposition of Atmospheric Pollutants, D. Reidel, Dordrecht 1982, p. 143.
44. Eisner V., Mark H. B., Jr.: *J. Electroanal. Chem.* 24, 345 (1970).
45. Ferren W. P.: *Int. Lab.*, Sept./Oct. 1978, 55.
46. Meites L., Zuman P.: *Organic Electrochemistry*, Vols. I—IV, CRC Press, Boca Raton, USA 1977—79.
47. Volke J.: in Ryan T. H. (ed.), *Electrochemical Detectors*, Plenum Press, New York and London 1984, p. 105.
48. Nangniot P.: *La Polarographie en Agronomie et en Biologie*, J. Duculot, Gembloux 1970.
49. Volke J., Slammik M.: in Dask G. (ed.), *Pesticide Analysis*, M. Dekker, New York and Basle 1981, p. 175.
50. Davidek J.: in Smith W. F. (ed.), *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 399.
51. Osteryong J., Whittaker J. W., Smyth M. R.: in Smyth W. F. (ed.), *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 413.
52. Hance L. J.: *Pestic. Sci.* 1, 120 (1970).
53. Gajan R. J.: *Res. Rev.* 5, 80 (1964).
54. Smyth M. R., Osteryong J. G.: *Anal. Chim. Acta* 96, 335 (1978).
55. Lechien A., Valenta P., Nürnberg H. W., Patriarche G. J.: *Z. Anal. Chem.* 306, 150.
56. Соби́на Н. А., Хейфец Л. Я., Бендаренко Л. М., Глядяева Л. А. *ЖАХ* 31, 941 (1976).
57. Davidek J., Janicek G.: *Z. Anal. Chem.* 194, 431 (1963).
58. Lyalikov Yu. S. *Zh. Anal. Khim.* 22, 1979 (1967).
59. Woggon H., Säuberlich H., Uhde W.: *Z. Anal. Chem.* B 260, 269 (1972).
60. Nangniot P.: *Bull. Inst. Agron. Res. Gembloux* 28, 365, 373, 381 (1960).
61. Супин Г. С., Будников Г. К. *ЖАХ* 28, 1459 (1973).
62. Franke G., Pietrula W., Preusser K.: *Z. Anal. Chem.* 298, 38 (1979).
63. Polák J., Volke J.: *Chem. Listy* 77, (1983).
64. Davidek J., Seifert J., *Die Nahrung* 15, 691 (1971).
65. McKone C. E., Byast T. H., Hance R. J.: *Analyst* 97, 653 (1972).
66. Bronstad J. O., Friestad H. O.: *Analyst* 101, 820 (1976).
67. Booth M. D., Fleet B.: *Talanta* 17, 498 (1970).
68. Polák J., Volke J.: *Čs. Farmacie* 32, 282 (1983).
69. Stará V., Kopanica M.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 49, 1282 (1984).
70. Smyth M. R., Osteryong J. G.: in Smith W. F. (ed.), *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 423.
71. Chey W. E., Adams R. N., Yllo M. S.: *J. Electroanal. Chem.* 75, 731 (1977).
72. Coetzee J. F., Kazi G. H., Spurgeon G. M.: *Anal. Chem.* 48, 2170 (1976).
73. Zahradník R., Svátek E., Chvapil M.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 24, 347 (1959).
74. Borghesani G., Pulidori F., Pedriali R., Bighi C. *J. Electroanal. Chem.* 32, 303 (1971).
75. Hasebe K., Osteryong J.: *Anal. Chem.* 47, 2412 (1975).
76. Chang S. K., Harrington G. W.: *Anal. Chem.* 47, 1857 (1975).

77. Pylypiv H. M., Harrington G. W.: *Anal. Chem.* **53**, 2365 (1981).
78. Matřka M., Mejřřřik V., Sagner V.: *Chem. Prumyst* **54**, 466 (1979).
79. Snider B. G., Johnson D. C.: *Anal. Chim. Acta* **106**, 1 (1979).
80. Samuelson R., Rydstrom T.: in Smyth W. D. (ed.), *Electrolysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 435.
81. Peenka V., Sagner L., Mestřřik V.: *Kvasny Prumyst* **28**, 536 (1982).
82. Samuelson R.: *Anal. Chim. Acta* **102**, 133 (1978).
83. Vohra S., Harrington G.: *J. Chromatogr. Sci.* **18**, 379 (1980).
84. Samuelson R., Osteryoung J. G.: *Anal. Chim. Acta* **123**, 97 (1981).
85. Samuelson R., Sunstrom O.: *Anal. Chim. Acta* **138**, 375 (1982).
86. Smyth M. R., Lawellin D. W., Osteryoung J. G.: *Analyst* **104**, 73 (1979).
87. Palmisano F., Visconti A., Bottalico A. e. a.: *Analyst* **106**, 992 (1981).
88. Sequis J. M., Valenta P., Nurnberg H. W.: *J. Electroanal. Chem.* **122**, 263 (1981).
89. Paleek E.: in Smyth W. F. (ed.), *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 79.
90. Lukasova E., Paleek E., Kruglyakova K. E., Zhizhina G. P., Smotryaeva M. A.: *Rad. and Environ. Biophys.* **14**, 231 (1977).
91. Keith L. H., Telliard W. A.: *Environmental Science and Technology* **13**, 416 (1979).
92. Matyska B., Klier K.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **21**, 1592 (1956).
93. Coetzee J. F., Cunningham G. P., McGuire D. K., Pandmanabhan G. R.: *Anal. Chem.* **34**, 1139 (1962).
94. Struse S. F., Dyer E.: *Anal. Chem.* **27**, 1906 (1955).
95. Betso S. R., McLean J. D.: *Anal. Chem.* **48**, 766 (1976).
96. Berck B.: *J. Agr. Food Chem.* **10**, 158 (1962).
97. Howe H. L.: *Anal. Chem.* **38**, 2167 (1976).
98. Filov V. A.: *Gigiena Truda i Professional Zabolevanya* **4**, 54 (1960); *C. A.* **55**, 7170 (1961).
99. Ryabov A. V., Panova G. D.: *Dokl. Akad. Nauk USSR* **99**, 547 (1954).
100. Medonos V.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **23**, 1465 (1958).
101. Hart J. P., Smyth W. P., Birch B. J.: *Analyst* **104**, 853 (1979).
102. Eberle S. H., Hoesle C., Kruckeberg C. H.: Report KFK 1969 UF, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, BRD, June 1974, p. 44.
103. Sohr H., Wienbold K.: *Anal. Chim. Acta* **121**, 309 (1980).
104. Adamovsky M.: *Vodni Hospodrstvi* **16**, 102 (1966).
105. Whitnack G. C.: *Anal. Chem.* **47**, 618 (1975).
106. Kopanica M., Stara V., Jenik J.: *Vodni Hospodrstvi* **B 33**, 49 (1983).
107. Skarka P., Sestakova J.: *Toxicological Aspects of Food Safety Arch. Toxicol.*, Suppl. **1**, 207 (1978).
108. Sestskova J., Šarka P., Manoušek O.: *Biol. Chem. Vet.* (Prague), **29** (1980).
109. Ellaihy M. M., Volke J., Manoušek O.: *Talanta* **27**, 137 (1979).
110. Prochazka R.: *Chem. et Ind.* **29**, 281 (1933).
111. Zvonarič T., Žutič V., Branica M.: *Thalassia Jugoslavica* **9**, (1/2), 65 (1983).
112. Linhart K.: *Tenside Detergents* **9**, 241 (1972).
113. Kalvoda R.: *Anal. Chim. Acta* **138**, 11 (1982).
114. Kozarac Z., Žutič V., Cosovič B.: *Tenside Detergents* **13**, 260 (1976).
115. Žutič V., Cosovič B., Kozarac Z.: *J. Electroanal. Chem.* **78**, 113 (1977).
116. Kalvoda R., Novotny L.: *Vodni Hospodrstvi* **11**, 291 (1984).
117. Jehring H., Lohse H., Horn E.: Internat. Soc. of Electrochemistry, 29th Meeting, Budapest 1978, Extended Abstracts, Part I, p. 188 (also WP 121187 (GDR), 12.7.1976).
118. Novotny L., Smoler I.: Proc. J. Heyrovsky Memorial Congress on Polarography, Prague 1980, Vol. II, p. 128.

119. Breyer B., Bauer H. H.: *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, Interscience Publ., New York 1963.
120. Jehring H.: *Electrosorptionsanaluse mit der Wechselstrompolarographies*, Akademie Verlag, Berlin 1974.
121. Brainina Kh. Z.: *Z. Anal. Chem.* **312**, 428 (1982).
122. Kalvoda R.: *Anal. Chim. Acta* **162**, 197 (1984).
123. Kopanica M.: *The Science of the Total Environment* **37**, 83 (1984).
124. Kalvoda R.: *Techniques of Oscillographic Polarography*, Elsevier, Amsterdam 1964.
125. Faith L., Dušinský G.: *Identification of Pharmaceuticals and Poisons by Oscillographic Polarography*, Osveta, Martin 1975 (in Slovak).
126. Stulik K., Pacáková V.: *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry* **14**, 297 (1984).
127. Smyth W. F., Goold L., Dadgar D. e. a.: *Int. Lab.*, Sept. 1983, 40.
128. Smyth M. R., Frischkorn C. G. B.: *Z. Anal. Chem.* **301**, 220 (1980).
129. Wang J.: *Stripping Analysis*, VCH Publishers, Deerfield Beach, USA 1984.
130. Wang J.: *Am. Lab.*, May 1985, 41.
131. Beňadiková H., Kalvoda R.: *Anal. Letters* **17**, (A13), 1519 (1984).
132. Pihlar B., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Z. Anal. Chem.* **307**, 337 (1981).
133. Gemercolos V., Scollary G., Neeb R.: *Z. Anal. Chem.* **313**, 412 (1982).
134. Wang J., Farias P. A. M., Mahmoud J. S.: *J. Electroanal. Chem.* **195**, 165 (1985).

---

## 5. ИНВЕРСИОННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ИЭА)

*М. Копаница, Ф. Опекар*

### 5.1. ВВЕДЕНИЕ

В любом методе анализа предел обнаружения ограничен допустимым отношением аналитического сигнала определяемого компонента к сигналу фона, обусловленному шумами, генерируемыми раствором и применяемой аппаратурой. Одним из радикальных путей повышения отношения сигнал/шум (или сигнал/помеха) следует считать предварительное концентрирование определяемого компонента раствора. Для этих целей удобно электролитически выделить определяемое вещество на поверхности рабочего индикаторного электрода, подобрав для контроля селективности такого выделения наиболее эффективный состав фоновой электролита и значение потенциала предэлектролиза. Полученный концентрат затем может быть подвергнут электролитическому растворению. Поскольку содержание определяемого компонента в концентрате во время предэлектролиза возрастает на несколько порядков по сравнению с раствором, регистрируемый аналитический сигнал также резко усиливается.

Другой подход к повышению отношения сигнал/шум состоит в использовании ряда специфических методов, таких, например, как нестационарные методы электроанализа, к которым относятся переменного-токовая и импульсная полярография. Сочетание предварительного концентрирования с нестационарными методами измерения аналитического сигнала дает возможность достичь пределов обнаружения  $\approx 10^{-3}$  мкг определяемого вещества в 100 мл раствора.

Методы, в которых используется предварительное электрохимическое концентрирование вещества с последующим электрохимическим растворением полученного концентрата\*, образуют группу методов инверсионного электрохимического анализа (ИЭА). Методы ИЭА рассмотрены в ряде обзоров и монографий [1—6], а также в сотнях оригинальных статей, содержащих сведения об определении многих элементов Периодической системы и большого числа анионов. Однако наиболее важное практическое значение ИЭА связано с определением цинка, кадмия, свинца, меди и ртути. Поскольку назначение и возможности этих методов подробно обсуждены в упомянутых выше публикациях, в настоящей главе изложены только их основные принципы.

## 5.2. МЕТОДЫ ИЭА И УСЛОВИЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

### 5.2.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Предварительное электроконцентрирование веществ обычно проводят при заданном потенциале электрода в условиях, когда электродная реакция протекает достаточно быстро. Поэтому, если не оговорены специальные требования к селективности определения, от которых во многом зависит задаваемый потенциал предэлектролиза, то его значение выбирают в области достижения полярографического предельного тока определяемого вещества. Во время предэлектролиза для поддержания стационарного массопереноса электроактивного вещества из объема раствора к электроду анализируемый раствор перемещают. Конвективный перенос вещества к электроду иногда вызывают, приводя каким-либо приемом в движение сам ра-

---

\* В современной электроаналитической химии термин ИЭА трактуется более широко, поскольку предварительное концентрирование и растворение концентрата может осуществляться и без приложения к рабочему электроду внешнего потенциала (например, за счет адсорбции или окислительно-восстановительной реакции). Кроме того, понятие ИЭА распространяется на методы, использующие электроактивные угольные пастовые электроды (см. *Х. З. Брайнина и др.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988). — *Прим. ред.*

бочий (индикаторный) электрод (вращение, вибрация). По истечении заданного промежутка времени (от десятков секунд до десятков минут) перемешивание прекращают, дают раствору успокоиться (от 30 до 60 с) и проводят стадию растворения концентрата. Период успокоения раствора не является обязательным при работе с твердыми электродами, когда в ряде случаев даже стадию растворения выполняют, не прекращая перемешивания раствора.

Известно несколько вариантов накопления определяемого вещества на электроде, среди которых наиболее важными и часто используемыми являются следующие.

1. Катион металла восстанавливается до металла, образуя амальгаму на ртутном электроде или пленку\* на поверхности электрода. Выделенный на электроде металл анодно растворяют (окисляют), поэтому данный вариант называют анодным ИЭА.

2. Определяемое вещество концентрируется при потенциале растворения материала металлического электрода в данной среде, и образующийся в результате этого растворения ион металла реагирует с определяемым компонентом раствора с образованием осадка на поверхности электрода. Сконцентрированное нерастворимое соединение катодно растворяют, поэтому этот вариант назван катодным ИЭА.

3. Определяемое вещество способно накапливаться на электроде в виде малорастворимого соединения, образующегося в результате химической реакции элемента, полученного в определенной степени окисления на электроде в стадии предэлектродлиза, с определенным компонентом раствора. Осадок малорастворимого соединения растворяют, используя обратное электрохимическое превращение определяемого элемента.

## 5.2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ

Обычно электролитическое растворение проводят при линейной развертке потенциала поляризации, используя общепринятые вольтамперметрические методы контроля зависимости тока от потенциала. На вольтамперных кривых регистрируют пики, положение которых характеризуется значением потенциала полупика  $E_{n/2}$ , зависящим от природы растворяющегося вещества, а площадь под пиком (или, весьма часто, высота пика) служит мерой концентрации определяемого вещества в растворе.

---

\* В настоящее время термин «пленка» применительно к твердым концентратам в ИЭА практически не используется и заменен более общим и более точным термином «осадок». — *Прим. ред.*

Высота пика зависит от количества вещества, осажденного на электроде, и одновременно является функцией множества параметров. Чтобы установить корреляцию между высотой пика и исходной концентрацией определяемого вещества в растворе, доля вещества, выделенная на электроде, должна быть постоянна во всех сравниваемых между собой случаях. Этого можно достичь, поддерживая постоянными время и потенциал предэлектроднолизиса, условия конвекции (геометрия ячейки, скорость перемешивания), параметры электродной поверхности (площадь, объем, материал, способ предварительной обработки), температуру, состав раствора и условия растворения концентрата (скорость развертки, амплитуда импульса и т. д.).

Помимо потенциостатического варианта растворения концентрата возможно его растворение при заданном токе (гальваностатический вариант ИЭА [7, 10]) или химическим путем (потенциометрический вариант ИЭА\* [8]).

При гальваностатическом растворении потенциал рабочего электрода измеряют как функцию времени (кривая  $E-t$ ) стадии растворения, проводимой при заданном внешнем токе. Кривая растворения аналогична по форме хронопотенциометрической кривой, на которой переходное время процесса пропорционально количеству вещества, сконцентрированному на электроде. Преимуществом гальваностатического режима по сравнению с потенциостатическим вариантом ИЭА является повышение селективности определений, особенно при использовании ртутных пленочных или твердых электродов. Изломы на кривой  $E-t$ , определяемые значением переходного времени, обычно появляются только после завершения растворения каждого из компонентов концентрата, и, таким образом, весь протекающий в системе ток расходуется на зарядку электрода до потенциала, соответствующего более положительной окислительно-восстановительной системе, поэтому изменение потенциала на кривых  $E-t$  обычно выражено достаточно отчетливо. При потенциостатическом растворении концентрата остатки металла, растворенного при более отрицательном потенциале, продолжают участвовать в анодном процессе, в котором растворяется более положительный компонент. Это приводит к взаимному наложению пиков, отвечающих компонентам концентрата с близкими потенциалами полуволн. Этот эффект можно проиллюстрировать на примере определения свинца гальваностатическим вариантом ИЭА в присутствии 1000-кратного избытка кадмия, в то время как в потенциостатическом режиме уже 10-кратный избыток кадмия мешает определению свинца [9].

---

\* Этот вариант часто называют потенциометрическим инверсионным анализом (potentiometric stripping analysis). — *Прим. ред.*

В так называемой потенциометрической модификации ИЭА [8, 11] металлы, осажденные на ртутном электроде, растворяют путем химического окисления обычно с использованием ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , которые специально вводят в анализируемый раствор в концентрации, на несколько порядков превышающий концентрацию ионов определяемых металлов, чтобы предотвратить возможность окисления компонентов осадка ионами других определяемых металлов с более положительными потенциалами восстановления. Одновременно при работе с твердыми электродами ионы  $\text{Hg}^{2+}$  обеспечивают формирование *in situ* ртутной пленки на поверхности электрода (см. ниже). После завершения стадии предэлектролиза цепь рабочего электрода отключают от схемы поляризации и измеряют потенциал рабочего электрода в перемешиваемом растворе относительно электрода сравнения. Кривая  $E-t$  имеет форму, аналогичную гальваностатической кривой. Аппаратурное оформление метода весьма несложно, а получаемые по нему результаты удовлетворительны по точности. Отдельные недостатки метода обусловлены необходимостью учитывать факторы теоретического и экспериментального характера (константы равновесия окислительно-восстановительных реакций, необходимость поддержания постоянной концентрации окислителя у поверхности электрода, режим перемешивания раствора во время растворения и т. д.).

### 5.3. ВЫБОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

#### 5.3.1. ПРОБОПОДГОТОВКА

Как и классическая постоянноточковая полярография и вольтамперометрия, ИЭА требует обязательного переведения анализируемых проб в раствор с достаточно высокой концентрацией фонового электролита, а также деаэрирования раствора инертным газом, поскольку металлы, выделенные на электроде в виде амальгамы или осадков, очень чувствительны к воздействию окислителей и, кроме того, кислород просто мешает определениям, давая свою двойную волну восстановления.

Фоновыми электролитами обычно служат растворы простых неорганических кислот и солей, а также буферные растворы. В присутствии комплексообразующих веществ можно маскировать процессы с участием отдельных компонентов пробы, благодаря чему появляется возможность повысить селективность определений. Состав фонового электролита, как правило, зависит от природы определяемого вещества и от характера матрицы пробы.

Серьезной проблемой следового анализа являются потери определяемого компонента на стадиях предварительной подготовки пробы, ее хранения и в процессе собственно определе-



ния. При переводе плохо растворимых проб в раствор кислотное разложение их при нормальном или повышенном давлении предпочтительнее, чем методика, включающая операции сплавления или спекания. Число операций разделения, включая экстракцию и подобные приемы, как и вообще число предварительных операций подготовки пробы, должно быть минимальным.

В процессе пробоподготовки и при самом определении следует помнить, что разбавленные по определяемому компоненту растворы неустойчивы, так как в них могут протекать гидролиз, адсорбция и окислительно-восстановительные реакции, поэтому пробы следует анализировать как можно быстрее после того, как проведено их разложение. Поверхность стеклянной и пластмассовой посуды сильно адсорбирует микрокомпоненты раствора, и поэтому рекомендуется пользоваться кварцевыми и фторопластовыми электролитическими ячейками или обрабатывать их поверхности силикагелем для придания им гидрофобности. По этой же причине разбавленные градуировочные и контрольные растворы сравнения следует готовить непосредственно перед их применением из более концентрированных ( $>10^{-2}$  моль/л) стандартных растворов.

### 5.3.2. ЭЛЕКТРОДЫ

Все электроды в ИЭА, в принципе, можно подразделить на две группы: ртутные и твердые (благородные металлы, различные формы углерода). Выбор электрода, как и состава фоновых электролитов, зависит от природы определяемого элемента или соединения. Ртутные электроды обычно применяют при определении металлов, образующих амальгамы, и веществ (анионов), образующих нерастворимые соединения с ионами ртути (катодный вариант ИЭА). Твердые электроды незаменимы для определения ртути и других электроположительных металлов, образующих металлические осадки или нерастворимые соединения одним из компонентов раствора на поверхности электрода.

Известны два основных типа ртутных электродов: электрод типа «висячая ртутная капля» (ВРКЭ) и ртутный пленочный электрод (РПЭ). Последний имеет ряд преимуществ перед ВРКЭ. Такой электрод получают в виде ртутной пленки на инертной подложке, обычно из углеродных материалов (в действительности же такая ртутная «пленка» состоит из отдельных мельчайших ртутных капелек [12]\*). Эту пленку чаще

---

\* РПЭ на углеродной подложке, по существу, не является «пленочным» электродом, но поскольку процессы на его поверхности адекватно описываются теорией тонкопленочных электродов, принято считать его пленочной системой. — *Прим. ред.*

всего получают электролизом [13], часто одновременно с выделением определяемого компонента (*in situ*) во время предэлектролиза при добавлении в анализируемый раствор соли  $\text{Hg}^{2+}$  в концентрациях  $\approx 10^{-5}$  моль/л [14]. Сформированные таким образом ртутные пленки очень тонки (1—100 мкм) и, следовательно, регистрируемые инверсионные пики имеют очень узкую и острую форму (ширина полупика более чем на 60% меньше, чем в случае ВРКЭ), что весьма важно с точки зрения разрешения пиков\*. Отношение площади поверхности к объему ртутной пленки на несколько порядков выше, чем для ВРКЭ, и поэтому при прочих одинаковых экспериментальных условиях достигается более высокая концентрация металла в объеме амальгамы, что и приводит к более высокой чувствительности измерений. Из теории следует [15], что высота пика для РПЭ пропорциональна скорости развертки потенциала, тогда как для ВРКЭ она пропорциональна корню квадратному из этой скорости. Поэтому увеличение скорости развертки потенциала в стадии растворения концентрата приводит в случае РПЭ также к выигрышу в чувствительности определений. Более того, однородность концентрации металла в амальгаме для РПЭ достигается быстрее (за 4 с электролиза при толщине пленки 1 мкм [16]), так что, в отличие от ВРКЭ, отпадает необходимость в стадии успокоения раствора после предэлектролиза.

Некоторые осложнения при применении РПЭ возникают из-за быстрого окисления ртутной пленки, а также потому, что воспроизводимость ее параметров зависит от состояния поверхности подложки. Перенапряжение водорода для РПЭ несколько ниже, чем для ВРКЭ, что вызывает затруднения при определении металлов, выделяемых при достаточно отрицательных потенциалах (например, цинка). ВРКЭ предпочтителен в тех случаях, когда для контроля стадии растворения применяют импульсные методы. Однако заметим, что РПЭ может быть выполнен в виде вращающегося диска, а это обеспечивает постоянство условий массопереноса вещества к поверхности электрода и повышение воспроизводимости результатов измерений. При этом РПЭ прост в изготовлении и значительно дешевле ВРКЭ.

В качестве материала для твердых электродов чаще всего используют различные формы углерода. Применительно к ИЭА металлические электроды имеют ряд недостатков (высокие остаточные токи, вызываемые окислением материала электрода и восстановлением образующихся оксидов, адсорбцией и

---

\* Помимо улучшения разрешения пиков, узкая и острая форма пиков в случае РПЭ способствует повышению точности измерения их высоты. — *Прим. ред.*

десорбцией различных веществ и т. д.). Предпринимались попытки обойти эти трудности, изменяя конструкцию электродов, например, придавая им форму вращающегося диска с кольцом [17, 18], когда металл, осажденный на диске, растворяют при линейной развертке потенциала, а на кольце при заданном потенциале регистрируют ток восстановления ионов металла, переносимых конвективной диффузией от диска к кольцу. В такой системе наблюдается очень низкий остаточный ток.

Возможно также использование дисковых электродов, разделенных щелью на половины [19]; к каждой половинке диска прикладывают свой независимый потенциал, сначала один и тот же, а затем, непосредственно перед началом стадии растворения, потенциал одной из половинок электрода изменяют до значения, соответствующего полному растворению концентрата. При этом регистрируют разность токов, протекающих через каждую из половинок электрода. Электроды подобного типа достаточно сложны в изготовлении и поэтому пока не находят широкого применения в аналитической практике. Чаще всего влияние остаточных токов устраняют путем обработки регистрируемого сигнала электронными устройствами, для чего удобно использовать цифровой компьютер.

Угольные электроды, в отличие от металлических, не поддаются окислению; при работе с ними исключается образование интерметаллических соединений компонентов концентрата с материалом электрода, они имеют достаточно широкий интервал рабочих потенциалов и их можно изготовить из очень дешевых материалов. Подробно о свойствах и конструкциях углеродных электродов различного типа см. в [5] и [20].

Наиболее распространены электроды из стеклоуглерода, графита или спектральных углей, импрегнированных парафином или полимером, а также угольные пастовые электроды, получаемые смешением порошка углеродного материала с соответствующим нелетучим электронеактивным и достаточно вязким связующим (нуйол, силиконовое масло, бромнафталин).

Углеродные электроды, как уже отмечалось, чрезвычайно удобны как подложки для РПЭ. Обычно углеродные электроды имеют форму дисков, поверхности которых можно относительно легко воспроизвести шлифовкой и полировкой, сохранив при этом геометрию электрода и наиболее выгодные условия конвективно-диффузионного массопереноса, характерные для вращающегося дискового электрода.

### 5.3.3. ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ ЯЧЕЙКИ

В ИЭА можно использовать обычные полярографические или вольтамперометрические ячейки (описание см., например, в [21]), но они должны быть выполнены из пригодных для сле-

дового анализа материалов (см. разд. 5.3.1) и должны обеспечивать воспроизводимые условия перемешивания электролита при точно фиксированном положении любой части ячейки (электроды, барботер для инертного газа). Обычные электроды сравнения и вспомогательные электроды также применимы в ИЭА. Для снижения уровня загрязнений пробы желательно, чтобы электрод сравнения и вспомогательный электрод были отделены от рабочего пространства ячейки. Температуру растворов следует поддерживать постоянной, по крайней мере в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ , поскольку вольтамперометрические токи зависят от температуры.

Для проведения некоторых вариантов определений методами ИЭА предложены специальные ячейки: 1) со сменой электролита по окончании предэлектролиза, что позволяет проводить растворение концентрата в чистом фоновом электролите любого состава [22]; 2) для работы с малыми (до 1 мкл) объемами проб [23—25]; 3) предусматривающие ионообменное разделение компонентов пробы одновременно с предэлектролизом [26, 27]. Несмотря на то, что ИЭА в сущности является периодическим процессом, предложены вольтамперометрические устройства с ячейками, допускающими полунепрерывное измерение в проточных системах (см., например, [28, 29]), и со специальными электродами из сетчатого стеклоуглерода, позволяющими достичь практически 100-процентного превращения вещества за время предэлектролиза [30], тогда как в обычном варианте ИЭА истощение раствора по определяемому компоненту за время предэлектролиза пренебрежимо мало.

## 5.4. АППАРАТУРА И АВТОМАТИЗАЦИЯ ИЭА

Как отмечалось выше, процедура измерений в ИЭА в принципе аналогична измерениям в полярографии или вольтамперометрии с той лишь разницей, что в ИЭА предусмотрена определенная последовательность операций перед измерением аналитического сигнала. Эта последовательность, как правило, всегда одинакова, и различия могут быть лишь в продолжительности отдельных операций. В современных приборах, предусматривающих работу в режиме ИЭА, заданная последовательность операций, точно контролируемых по времени, в большей или меньшей степени автоматизирована. Наиболее совершенные приборы оснащены микрокомпьютером и, благодаря этому, приобретают некоторую долю «интеллекта», что позволяет свести к минимуму ручную работу оператора и автоматизировать обработку результатов эксперимента.

В ИЭА можно выделить три основные стадии, подлежащие автоматизации:

а) процедура анализа (т. е. контроль времени деаэрирования и электрохимической обработки электрода, предэлектролиза, периода успокоения раствора, начала регистрации инверсионной кривой и т. д.);

б) обработка результатов (т. е. расчет и вывод на дисплей информации о концентрации или количестве определяемых компонентов на основе запрограммированного способа градуировки);

в) работа с пробами (автоматическая подача проб).

#### 5.4.1. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА

В анализаторах на основе ИЭА наиболее часто автоматизируют процедуру выполнения определений. Среди приборов подобного типа следует упомянуть анализатор AS-01 (Mitsubishi Chem. Ind., Япония), в котором автоматизированы все операции, начиная от подачи пробы в ячейку до удаления из нее проанализированной пробы. Хорошо известный полярографический анализатор модели PAR 741 (Princeton Applied Research, США) представляет собой систему с автоматическим контроллером электролиза (модель 315 А производства той же фирмы), обеспечивающим автоматизацию предварительной электрохимической обработки электрода и выполнение повторных измерений с одной и той же пробой. В приборе предусмотрен автоматический сдвиг фиксирующего устройства для регистрации каждой новой вольтамперограммы. Среди других приборов следует отметить прибор Stripping Voltammeter E 200 (Bruker, ФРГ) и анализаторы РА 3 и РА 4 (Laboratorni Pîstroje, ЧССР). Степень автоматизации может быть повышена при использовании автоматически действующих ВРКЭ (например, статического р. к. э. модели 303 фирмы Princeton Applied Research или фирмы Laboratorni Pîstroje).

Автоматический контроль времени предэлектролиза возможен также и в ряде приборов для других вариантов ИЭА. Так, для потенциометрического варианта ИЭА выпускаются достаточно простые анализаторы, например Striptec System (Tecator, Швеция) или Ion Scanning System ISS 20 (Radiometer, Дания) с элементами автоматизации.

Автоматизация процедуры определений настолько проста, что соответствующий блок программирования может быть сконструирован и изготовлен в любой лаборатории в виде вспомогательного устройства к самому обычному полярографу (см., например, [31, 32]). Для контроля операций ИЭА (в целях повышения степени его автоматизации) можно использовать лабораторные компьютеры, которые позволяют выбирать специальные режимы поляризации рабочего электрода [33, 34].

#### 5.4.2. АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Основными операциями при автоматизированной оценке вольт-амперометрического эксперимента являются учет фоновых токов (шумов) и усреднение результатов повторных измерений [35], для чего лучше всего пользоваться компьютером. Классическими примерами анализаторов со встроенными компьютерами, выпускаемых промышленностью, являются анализаторы типа PAR 374 и 384 фирмы Princeton Applied Research. В этих приборах полностью автоматизирована процедура определений режима ИЭА, для чего предусмотрены хранение зарегистрированных вольтамперограмм в памяти компьютера, операция вычитания фоновых токов из результатов измерения и расчет концентраций  $\leq 10$  определяемых компонентов при условии, что сведения, необходимые для градуировки прибора, вводятся в память компьютера в виде градуировочной функции (кривой) или в виде результатов измерений проб со стандартными добавками. Результаты измерений выдаются в виде инверсионной вольтамперограммы с дополнительными алфавитно-цифровыми данными о качественном и количественном составе определяемых компонентов в заранее выбранных единицах содержания. Предусмотрена возможность выдачи и других данных, например сведений об условиях эксперимента.

Большой проблемой при автоматизированном (и не только автоматизированном) выведении оценок по экспериментальным кривым в анализе многокомпонентных систем является учет частичного перекрывания инверсионных пиков. Эта задача обычно решается компьютером на основе соответствующих программ (библиографию см. в [36—40]). Более подробную информацию по использованию компьютеров для автоматизации и оптимизации ИЭА можно найти в работе [41].

В особых случаях оценка данных эксперимента упрощается. Например, при анализе проб с единственным определяемым компонентом можно проинтегрировать инверсионный ток при параметрах интегратора, подобранных таким образом, что выходной сигнал будет численно соответствовать концентрации определяемого вещества в растворе. По этому принципу работает автоматический прибор 3010 фирмы Environmental Science Associates (США). Этим прибором определяется только один из компонентов пробы, что достигается применением специальных ионообменников. Эта фирма производит много других специальных анализаторов на основе ИЭА, например модели 7010, 2011 и 2014.

Дальнейшее упрощение процедур автоматизации обработки данных связано с невольтамперометрическими вариантами ИЭА. В гальваностатическом ИЭА для автоматизации измерения

переходного времени кривые  $E-t$  могут быть продифференцированы, и полученные производные в виде пиков можно использовать как средства запуска и остановки цифрового таймера, управляющего дополнительными электронными устройствами, которые выдают на цифропечать результаты, численно равные концентрациям определяемых веществ в растворе. Для оценки концентраций в приборе использован метод добавок [42, 43]. В потенциометрическом ИЭА аналогичный подход использован при оценке микрокомпьютером значений переходного времени [44, 45].

#### 5.4.3. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ПРОБ

В основе этого направления автоматизации ИЭА (в отличие от двух вышеописанных) лежит конструирование и создание механических устройств для применяемой аппаратуры. Здесь возможны два подхода.

В проточных устройствах смена проб достигается за счет непрерывного протекания анализируемого раствора. Некоторые из систем, изученных в целях их дальнейшего использования в проточном ИЭА (см. разд. 5.3.3), уже включены как составные части в соответствующие приборы.

В серийно выпускаемых приборах анализу подвергают дискретные пробы, которые транспортируют в зону электродной системы, например, путем отсасывания из сосудов (анализатор AS 01), или наоборот введением электродов в сосуд с пробой (например, Automatic Cell Sequencer, модель 316 или Sample Changer, модель 319 фирмы Princeton Applied Research).

#### 5.5. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ИЭА

Определение следовых концентраций металлов в пробах биосферы весьма важно с точки зрения экологии, поскольку получаемые результаты дают информацию о качественном составе, количестве и миграции металлов — загрязнителей в различных участках биосферы. Использование ИЭА для проведения подобных анализов оправданно и удобно благодаря 1) высокой точности определения следов биологически важных металлов, таких как Cu, Pb, Hg, Cd и Zn; 2) возможности одновременного определения нескольких металлов и 3) экономичности при анализах больших серий проб.

#### 5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ

Методы ИЭА применимы для определения металлов в любых типах вод, включая природные воды (океанские, морские, речные, паводковые, озерные), питьевую воду и сточные воды

коммунальных и промышленных предприятий. Помимо достоинств, упомянутых выше, дополнительным преимуществом электрохимических методов анализа вод является возможность установления с их помощью физико-химических форм растворенных металлов, т. е. так называемый «speciation-анализ»\*.

#### 5.6.1. ОТБОР И ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ

Высокая чувствительность любых вариантов ИЭА требует исключения всех возможных загрязнений проб, источниками которых могут быть применяемые реактивы, посуда и вообще аппаратура, контактирующая с пробами. Установлено, что точность результатов анализа в наибольшей степени зависит от погрешности пробоотбора, и поэтому проведению этой операции должно уделяться в работе самое серьезное внимание. Например, при отборе проб воды в открытом море с резиновой лодки следует держать лодку против ветра от экспедиционного судна. А чтобы избежать загрязнений от лодки, пробы нужно отбирать с носа с наветренной стороны в двухлитровую полиэтиленовую бутылку, закрепленную на телескопическом шесте длиной около 3 м [46]. Такие бутылки должны быть предварительно обработаны, так как совершенно чистая поверхность полиэтиленовых стенок имеет склонность к адсорбции металлов. Ополаскивание же бутылей морской водой приводит к тому, что адсорбционные центры на полиэтиленовой поверхности будут заняты ионами кальция и магния, в результате чего адсорбция тяжелых металлов существенно понизится.

Пробы прибрежных речных и озерных вод отбирают аналогично с резиновых или деревянных лодок. Пробоотбор морских вод с различной глубины осуществляют специальными приборами. Пробы дождевой воды должны быть защищены от пылевых загрязнений, поэтому разработаны специальные пробосборники длительного действия, автоматически закрывающиеся в сухую погоду [47]. Пробы питьевой воды отбирают непосредственно из водопроводов.

Наиболее доступными (экономически) и удобными для отбора и хранения проб являются бутылки из полиэтилена. Ионы ртути сильно адсорбируются полиэтиленом и поэтому часть объема проб, предназначенную для определения этого металла, следует перенести из полиэтиленовой бутылки в стеклянную (или лучше, кварцевую) посуду не позднее чем через 3 ч после пробоотбора.

---

\* Поскольку компактный русский термин, адекватный английскому «speciation», отсутствует, в книге использован без изменения английский термин. — *Прим. ред.*



### 5.6.2. ФИЛЬТРАЦИЯ ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природная вода, особенно прибрежная морская, речная и озерная, содержит определенное количество нерастворенных веществ в виде твердых частиц. В соответствии с международным соглашением такие пробы фильтруют через фильтр с размером пор 0,45 мкм. Конечно, при этом нерастворимые частицы полностью не выводятся из пробы, а удаляется только их фракция с размером, превышающим диаметр пор фильтра.

Фильтрацию следует проводить тщательно во избежание загрязнения пробы и адсорбции растворенных металлов на фильтре. Поэтому, как правило, ее проводят в замкнутой системе в атмосфере азота [48]. Простая, но эффективная аппаратура для фильтрации, удобная при работах на корабле или в полевых условиях, описана фирмой Mart [48]. Ряд авторов рекомендует сразу же подкислять фильтрат, добавляя 1 мл особой чистой концентрированной хлороводородной кислоты на литр пробы; другие же исследователи для предотвращения возможных загрязнений предпочитают подкислять пробу только когда она доставлена в лабораторию.

Фильтр с нерастворимым остатком помещают в пластиковые мешки, защищенные полиэтиленовой пленкой. При анализе этих остатков обязательно указывают объем воды, пропущенной через фильтр при отборе осадка.

### 5.6.3. ХРАНЕНИЕ ФИЛЬТРОВАННЫХ ПРОБ

Лучше всего проводить определение следов металлов в водах спустя минимально возможный промежуток времени с момента пробоотбора. Однако зачастую это требование невыполнимо. В природных водах, содержащих взвешенные частицы, значимое снижение концентрации растворенных металлов (например, свинца и кадмия при уровне 10—30 нг/л) наблюдается самое меньшее через 5 ч после отбора проб [48], что подтверждает необходимость их фильтрации. Анализ фильтрованных проб морской воды показал, что снижения содержания этих металлов не наблюдается в течение недели от момента пробоотбора.

При более длительном хранении проб требуется принятие более сложных мер. Так, найдено, что при хранении подкисленных ( $\text{pH}=2$ ) проб морской и озерной воды в полиэтиленовых или тефлоновых бутылках при  $+5^\circ\text{C}$  в течение 75 дней содержание кадмия уменьшается, а содержание свинца в той же пробе возрастает примерно на 10% [49]. Не выяснено, связаны ли эти изменения с адсорбцией кадмия на стенках сосуда и десорбцией свинца с них или же это результат взаимодействия этих металлов со следами других компонентов раствора. Для длительного хранения подкисленных или необработанных проб

весьма перспективно их быстрое замораживание до  $-20^{\circ}\text{C}$ . В этом случае следовые концентрации таких металлов, как Cd, Pb, Zn, Cu и Bi остаются постоянными в течение года.

## 5.7. ЛАБОРАТОРИЯ СЛЕДОВОГО АНАЛИЗА

Основные загрязнения в обычных аналитических лабораториях — это в основном пыль, сигаретный дым, продукты коррозии и т. д.; такие лаборатории непригодны для проведения следового анализа. В случае электрохимического следового анализа стоимость мероприятий по соответствующей модификации обычной лаборатории не столь уж велика, так как от загрязнений нужно эффективно защитить лишь небольшое пространство рабочего помещения.

Прежде всего из лаборатории следует удалить металлические предметы, а обычные водопроводные трубы заменить на пластиковые, или же покрыть металлические трубы масляной краской, в которой содержание следов металлов должно периодически контролироваться. Деревянные объекты не мешают проведению следового анализа и их можно не трогать. Полы же должны быть покрыты материалом, поглощающим частицы пыли, заносимой обувью, и легко отмываться от загрязнений.

Поступающий в лабораторию воздух должен быть отфильтрован под небольшим избыточным давлением, чтобы предотвратить проникновение пыли в помещение через окна и двери. Тем самым полностью устраняется возможность осаждения пыли, но требования к лаборатории следового анализа этим не ограничиваются, поскольку холостой опыт может показать относительно высокое содержание следов металлов. Поэтому место оператора для работ с пробами окружающей среды оснащают пластиковыми боксами, в которые лабораторный воздух засасывается через два фильтра. Воздух в бокс подается через пластиковую мембрану со множеством мелких отверстий, что обеспечивает непрерывный ламинарный воздушный поток в рабочее пространство бокса. Для удобства работы внутри бокса его переднюю часть закрывают только легкой пластиковой занавеской. Все манипуляции внутри бокса осуществляют в защитных перчатках, очищенных от любых видов загрязнений.

### 5.7.1. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ

Еще одним предварительным условием получения правильных результатов следового анализа является тщательная очистка всей посуды, с которой контактируют пробы. Полиэтиленовые бутылки (250 мл) для отбора и хранения проб обычно обрабатывают разбавленной хлороводородной кислотой (1:5) квалификации хч; сначала промывают, а затем выдерживают с кислотой при температуре  $75^{\circ}\text{C}$  в течение 4 дней, проводят очистку более

разбавленной кислотой (1:10), далее бутылки ополаскивают 2%-м раствором хлороводородной кислоты (осч) и, наконец, 1%-й хлороводородной кислотой осч, затрачивая на каждую стадию очистки по 4 дня (при 75°C), барботируя через моющие растворы чистый азот. Бутылки опорожняют в чистом боксе и заливают дистиллированной водой, подкисленной хлороводородной кислотой (осч; 1 мл кислоты на 1 л воды). Наконец, опорожненные бутылки упаковывают в полиэтиленовые мешки, которые герметично закрывают и хранят до использования. Мешки промывают водой, разбавленной хлороводородной кислотой (хч, 1:10) в течение одного дня, один день моют хлороводородной кислотой осч (1:10), ополаскивают дистиллированной водой и сушат в чистом боксе. Другие полиэтиленовые предметы, такие как защитные перчатки, сменные наконечники пипеток и т. д., очищают аналогичным образом.

Тефлоновую и кварцевую посуду также можно подготовить по вышеописанной методике, но для нее на первой стадии проводят длительную обработку (1 неделя) разбавленной азотной кислотой (хч, 1:2) при 70—80°C. Фильтры, используемые для фильтрации воды (чаще всего целлюлозацетатные), сначала промывают хлороводородной кислотой (хч, 1:2), а затем 1%-м раствором HCl (осч) по меньшей мере неделю. Эти фильтры хранят в 1%-м растворе HCl (осч). Перед употреблением фильтры ополаскивают дистиллированной водой и обрабатывают специальным раствором, содержащим ионы щелочноземельных металлов в концентрациях, идентичных их содержанию в анализируемой морской воде, что существенно снижает адсорбционные потери ионов определяемых металлов на фильтре.

#### 5.7.2. ДИСТИЛЛИРОВАННАЯ ВОДА

В электрохимическом следовом анализе используют воду, трижды перегнанную в кварцевой аппаратуре. Наибольшее внимание должно быть уделено устройствам для входа и выхода воды из перегонной установки. Для соединения обычно используют силиконовую резину, которую заменяют после отбора каждой партии дистиллированной воды. Превосходные по степени очистки воды результаты были недавно получены при обработке воды с помощью системы адсорбционных колонок, ионообменников и микрофильтров, например, на аппаратуре Milli-Q-System (фирма Millipore, США).

#### 5.8. УСТРАНЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРОБ В ИЭА

Для предотвращения загрязнения анализируемого раствора во время электрохимических измерений ячейку с электродами следует поместить в чистом боксе. Вращающиеся электроды с

Верхним приводом непригодны, так как пыль и продукты коррозии от мотора могут вызвать серьезные загрязнения атмосферы бокса. Поэтому двигатель должен быть вынесен наружу, а привод электрода осуществляют с помощью ременной передачи. Электромотор помещают в закрытый плексигласовый бокс вместе с крышкой ремня и опорой вращающегося электрода. Во время анализа в пространстве бокса поддерживают небольшое пониженное давление.

Электрод сравнения и вспомогательный электрод соединяют с раствором пробы через солевой мостик, заполненный водным раствором KCl (осч).

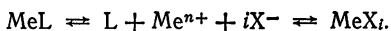
Для подвода азота наиболее удобны трубки из силиконовой резины. При значительной длине этих трубок кислород способен проникать через их стенки в поток азота, поэтому резиновые трубки помещают внутрь полиэтиленовых трубок большего диаметра, а по зазору между стенками также пропускают азот.

## 5.9. ОБРАБОТКА ПРОБ ПЕРЕД АНАЛИЗОМ

### 5.9.1. ПОДГОТОВКА ПРОБ ВОДЫ ПОСЛЕ ФИЛЬТРАЦИИ

Выбор способа подготовки проб к анализу зависит от типа контролируемой воды и, главным образом, от содержания в ней растворенных органических веществ (РОВ), которые представляют собой смесь множества соединений органического и биологического происхождения. Точный состав таких смесей практически всегда остается неизвестным. К подобным смесям относятся, например, белки и продукты их распада, углеводы, нуклеиновые кислоты и другие вещества, многие из которых являются поверхностно-активными. Компоненты смесей РОВ могут образовывать растворимые, электрохимически инертные хелатные комплексы с ионами определяемых металлов, являясь тем самым главной помехой электрохимического определения этих ионов, а поверхностно-активные вещества могут оказывать неблагоприятное влияние на кинетику электродных реакций с участием определяемых катионов.

Равновесие с участием определяемых ионов можно представить следующим образом:



Здесь  $\text{X}^-$  — анион, присутствующий в воде в высоких концентрациях ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и др.);  $\text{L}$  — хелатообразующий компонент РОВ;  $\text{MeX}_i$  — лабильный неорганический комплекс;  $\text{MeL}$  — инертный хелатный комплекс. Как следует из приведенного уравнения, РОВ могут затруднять электрохимическое определение металлов и даже сделать его невозможным, поэтому их следует удалить из пробы перед проведением определений.

Содержание РОВ в пробе зависит от места ее отбора, и удаление их малых количеств из проб питьевой, дождевой воды, а также большинства океанических вод не представляет трудностей. Достаточно подкислить пробу до  $\text{pH}=2$  и за 2—4 ч можно добиться практически полного распада лабильных хелатных комплексов.

При более высоких содержаниях РОВ следует прибегнуть к более жестким методам. В этом случае кислотное разложение компонентов проб не всегда оправданно, поскольку возрастает опасность дополнительного загрязнения проб за счет больших объемов применяемых кислот. Хорошие результаты в этом случае получены с помощью фотолиза (облучение проб ультрафиолетом при повышенных температурах) [50].

Фотолиз проводят, облучая подкисленный до  $\text{pH}\approx 2$  раствор пробы с высоким содержанием РОВ в тefлоновой или кварцевой ячейке в течение 1—4 ч при добавлении 1 мл концентрированного  $\text{H}_2\text{O}_2$  к 50 мл пробы. При этом раствор пробы должен быть защищен от внешних загрязнений, так как по чисто техническим причинам облучение проб не удается проводить в чистом боксе. Существуют и другие осложнения. Например, при использовании ультрафиолетовой лампы мощностью 150 Вт проба нагревается до  $\approx 100^\circ\text{C}$ , и часть раствора теряется за счет испарения. Поэтому при определении ртути, чтобы избежать потерь металла, необходимо сократить время фотолиза или использовать специальную улавливающую аппаратуру. Обычно облучение заканчивают по прекращении выделения пузырьков водорода и достижении прозрачности раствора. Описана специальная аппаратура для фотолиза [51], позволяющая одновременно облучать шесть проб в закрытых кварцевых ячейках, помещенных в воздушный холодильник. Такая аппаратура удобна и при определении ртути, но в этом случае увеличивается число необходимых операций обработки пробы, что следует отнести к недостаткам метода. Удаление РОВ из проб при помощи фотолиза успешно использовалось при анализе вин [52] и городских сточных вод [50].

### 5.9.2. ФИЛЬТРЫ

Азотная кислота крайне неудобна для растворения собранных на фильтре частиц, так как образующиеся при этом оксиды азота могут помешать дальнейшему вольтамперометрическому определению следов металлов. Предпочтительнее разлагать пробы смесями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HClO}_4$ , хотя в обоих случаях отмечено увеличение поправки холостого опыта. Наилучшим способом разложения проб представляется все-таки сжигание фильтра в кислороде при  $\approx 150^\circ\text{C}$  [52]. При этом фильтр не контактирует с атмосферой — процесс протекает в герметизиро-

ванном объеме при давлении кислорода (осч; 99,999% O<sub>2</sub>) от 0,1 до 1,0 мм рт. ст. Поскольку, в отличие от обычных методов сжигания, данный процесс протекает при относительно низких температурах, потерь металлов (особенно Cu, Cd, Pb, Zn) в виде их летучих хлоридов практически не наблюдается. Сжигание в кислороде, разумеется, неприменимо при определении Hg, Se или As, и в этом случае пробы следует минерализовать путем кислотного разложения.

Сжигание проб в кислородной плазме можно осуществить на приборе фирмы International Plasma Corp. (США), в котором плазму возбуждают микроволновым способом.

## 5.10. ВЫБОР ВАРИАНТА ИЭА

Поскольку главным требованием к методу анализа природных вод является высокая чувствительность определений, наибольшее распространение получил анодный потенциостатический вариант ИЭА с контролем стадии растворения методом ДИП, при котором наиболее эффективно устраняется вклад тока заряжения в аналитический сигнал. Для дальнейшего повышения чувствительности ДИП можно использовать ее вариант с быстрой разверткой потенциала, например, на полярографическом анализаторе типа РА-3 (Laboratorni Pîstroje, ЧССР), или вариант ДИП, описанный Валентой и др. [53].

Катодная дифференциальная импульсная инверсионная вольтамперометрия в анализе играет значительно меньшую роль и применяется, например, при определении следов селена в дождевых водах [54]. Среди других вариантов ИЭА следует отметить разностную дифференциальную импульсную инверсионную вольтамперометрию с вращающимся дисковым щелевым электродом. Этот метод удобен для определения ртути в присутствии избыточных количеств меди [55]. Подводя итог, можно заключить, что анодная дифференциальная импульсная инверсионная вольтамперометрия является одним из наиболее эффективных методов определения следов металлов в природных водах, особенно при оптимизации режима анодной поляризации.

## 5.11. ВЫБОР РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА

Максимальная чувствительность определений металлов методом анодной дифференциальной импульсной вольтамперометрии достигается при работе с РПЭ, который может быть получен *in situ*, т. е. при совместном концентрировании ртути и определяемого металла на электроде. Для определения следов ртути и меди в природных водах следует применять вращающийся дисковый золотой электрод. ВРКЭ можно рекомендовать для определения содержания металлов >200 нг/л.

## 5.12. ВЫБОР УСЛОВИЙ СТАДИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

При определении следов металлов методом анодной инверсионной вольтамперометрии в дифференциально-импульсном режиме электролизную ячейку помещают в чистый бокс. Раствор пробы ( $\text{pH}=2$ ) вводят в ячейку в количестве 50—80 мл. Перед определением к раствору добавляют 50 мкл 0,02 М раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (осч), ячейку закрывают крышкой с вмонтированными в нее электродами и деаэрируют раствор в течение 10—20 мин. Проводят предэлектролиз в течение 5 мин при  $-1,0$  В, используя вращающийся (2000 об/мин) рабочий электрод. По истечении времени предэлектролиза дают раствору успокоиться (30 с) и регистрируют анодную вольтамперограмму в интервале от  $-0,9$  до  $-0,1$  В. Выдерживают электрод при  $-0,1$  В в течение 3 мин для полного растворения с электрода всех компонентов концентрата. По высоте зарегистрированных инверсионных пиков выбирают рабочую чувствительность прибора и необходимое время предэлектролиза (от 3 до 15 мин.). Затем повторяют процедуру анализа в выбранных условиях. Если содержания определяемых металлов в пробе существенно различаются между собой, то высоты инверсионных пиков отдельных компонентов будут практически несоизмеримы. Поэтому целесообразно варьировать чувствительность прибора во время регистрации вольтамперограмм, останавливая развертку потенциала после регистрации каждого пика. В том случае, если эта операция не превышает 10 с, влиянием восстановления металлов в неподвижном растворе (донакоплением) можно пренебречь.

После растворения самого электроположительного металла концентрата (наиболее часто таким металлом является медь с потенциалом ионизации  $\sim -0,1$  В) смещение в более положительную область потенциалов сопровождается растворением ртути. Не допуская этого процесса, начинают вращать рабочий электрод и окисляют остатки всех компонентов концентрата при  $-0,1$  В в течение 3 мин.

На этой стадии к пробе добавляют стандартный раствор одного из определяемых металлов. Определение повторяют при выбранных ранее условиях, но при времени предэлектролиза ( $t_{s1}$ ), равном половине значения этого параметра до введения добавки ( $t_{s1}=t_s/2$ ). По окончании определения вводят вторую такую же добавку и проводят анализ при времени предэлектролиза ( $t_{s2}$ ), равном одной трети времени предэлектролиза без добавки ( $t_{s2}=1/3 t_s$ ).

Стандартную добавку следует выбирать таким образом, чтобы концентрация определяемого металла в растворе пробы приблизительно удвоилась. Так как при работе с РПЭ количество образовавшейся амальгамы металла пропорционально его концентрации в растворе пробы ( $c$ ) и времени предэлектролиза,

сокращение времени предэлектроднолизис должно сопровождаться получением одного и того же количества амальгамы на электроде во всех рассмотренных выше случаях. Таким образом удастся избежать возможных мешающих влияний за счет образования интерметаллических соединений, добиться получения во всех случаях одинакового по высоте пика и существенно сократить время анализа.

Для оценки результатов анализа измеренные высоты пиков следует нормировать по одному из времен предэлектроднолизис, например  $t_{s2}$ . Первоначальное содержание металла в растворе пробы (в мкг/кг) рассчитывают из соотношения:

$$c = m i_s / w \Delta i,$$

где  $c$  — содержание металла в пробе;  $m$  — масса стандартной добавки, нг;  $w$  — масса пробы воды, г;  $i_s$  — высота пика, нормированная по  $t_{s2}$ ;  $\Delta i$  — нормированный средний прирост высоты пика после двух последовательных добавок стандартного раствора.

Точность определения следов металлов методом анодной дифференциально-импульсной инверсионной вольтамперометрии по описанной методике весьма высока. Ниже приведены значения относительной погрешности ( $\pm \Delta$ ) определения различных содержаний свинца и кадмия ( $c$ ) этим методом в природных водах:

|                  |     |     |     |         |       |
|------------------|-----|-----|-----|---------|-------|
| $c$ , нг/мл      | 0,5 | 1,0 | 10  | 20—2000 | >2000 |
| $\pm \Delta$ , % | 20  | 10  | 4,0 | 2,5     | 4,0   |

Правильность полученных результатов для морской воды подтверждена их сопоставлением с данными анализа тех же проб методами масс-спектрометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии.

### 5.13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кадмий, свинец и медь чаще всего определяют одновременно из подкисленных растворов (HCl, pH=2). Поскольку медь плохо растворима в ртути, стандартный раствор этого металла добавляют после того как нарастет пленка ртути достаточно большой толщины. За время предэлектроднолизис истинную амальгаму образует только небольшая часть выделенной на электроде меди, поэтому необходимо после каждой последующей добавки металла сокращать время электролизис (количество же ртути возрастает после каждого измерения), и даже при определении низких содержаний меди время предэлектроднолизис должно быть по возможности короче, а чувствительность прибора максимальна (количество меди на электроде мало и поэтому весь металл идет на образование состава амальгамы). В описанных выше условиях удастся сохранить линейность зависимости между высотой инверсионного пика меди и концентрацией ее ионов в



растворе. Вращающийся дисковый золотой электрод [55] также применяется для определения меди, обычно для ее одновременного определения со ртутью.

Цинк чаще всего определяют одновременно со свинцом и кадмием на фоне 0,01 М раствора HCl или ацетатного буфера (pH=4,5). Первый фон предпочтительнее, так как опасность загрязнения пробы цинком в этом случае снижается. Органические вещества должны быть полностью удалены из растворов (например, фотолизом в присутствии  $H_2O_2$ ) для устранения помех, обусловленных каталитическим выделением водорода.

Таллий в среде HCl (pH=2) мешает определению свинца при работе с ртутными электродами. Поэтому обычно кадмий и медь определяют в кислой, а свинец и таллий — в щелочной среде после добавления к пробе раствора NaOH [56].

Ртуть определяют с помощью золотого или стеклоуглеродного электрода [55, 57]. Для этих же целей рекомендован и золотой дисковый щелевой электрод, удобный при определении низких содержаний ртути.

Селен определяют методом катодной дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии в кислой среде [19] с предварительным концентрированием на поверхности ВРКЭ в виде HgSe с последующим катодным растворением осадка [58]. Селен в элементной форме можно сконцентрировать на золотом электроде и определить при катодном или анодном растворении концентрата [59].

Определять мышьяк с помощью ртутных электродов затруднительно, для этого рекомендованы стеклоуглеродный и дисковый вращающийся золотой электроды [60]. И в этом случае органические компоненты проб, адсорбирующиеся на электродах, должны быть тщательно удалены.

Никель и кобальт определяют после адсорбционного накопления их диметилглиоксиматных комплексов на ВРКЭ с использованием импульсных методов растворения концентратов [61].

Хром можно определять методом инверсионной вольтамперометрии только после накопления на стеклоуглеродном электроде в слабокислой среде. Азотсодержащие органические вещества и многие металлы сильно мешают определению хрома.

Следы металлов в атмосферных аэрозолях определяют методами ИЭА аналогично по вышеописанным методикам. Анализируемый воздух пропускают через фильтр с последующим разложением последнего с переводением в раствор собранного на нем осадка, после чего следы металлов определяют на фоне соответствующего электролита.

Методы ИЭА находят применение в анализе биологических объектов, так как оценки содержаний в них следов металлов дают важную информацию о циркуляции этих металлов в биосфере. Описано определение тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg, Zn, Cu)

в моче на фоне ацетатного буферного раствора после кислотного разложения проб ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ) [62]. Аналогичные методики использовали при анализе молока после сжигания проб при  $560^\circ\text{C}$  [63] и крови — после сжигания пробы в низкотемпературной кислородной плазме [64]. Метод сжигания в кислородной плазме дал хорошие по точности результаты при инверсионно-вольтамперометрическом определении тяжелых металлов в морских организмах, органах рыб и консервах [62].

#### 5.14. РОЛЬ ИЭА В SPECIATION-АНАЛИЗЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Предварительный speciation-анализ может быть проведен по результатам ИЭА фильтрованных проб природной воды и фильтра. Фильтрат затем может быть химически обработан, например подвергнут кислотному озолению, УФ-облучению или хроматографическому разделению на комплексующих ионообменниках (например, Dowex A-1, Chelex 100). ИЭА таких отдельных фракций фильтрата дает более подробную информацию о распределении металлов между лабильными и инертными комплексами, об их связывании в коллоидные частицы и т. п. [65].

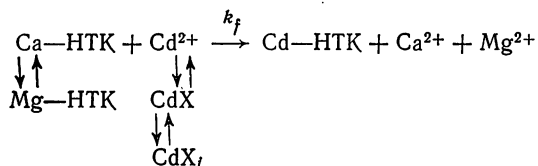
Поскольку концентрация ионов водорода в природной воде в основном определяется относительным содержанием  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , преимущество методов ИЭА для целей speciation-анализа состоит в использовании необработанных (неподкисленных) проб воды, что позволяет избежать нарушений в существующих химических равновесиях, которые обязательно вызовет изменение рН пробы при подкислении. Подобного изменения следует ожидать и при удалении из проб растворенного кислорода, так как при пропускании инертного газа происходит выдувание  $\text{CO}_2$ , и изменение кислотности может составить 0,6 ед. рН. Чтобы избежать этого нежелательного эффекта, Лаком и др. [66] предложили использовать для деаэрирования проб смесь азота с  $\text{CO}_2$ . Парциальное давление  $\text{CO}_2$  поддерживают на таком уровне, чтобы значение рН раствора оставалось постоянным. Пробу воды делят на три части. Во время деаэрирования первой части скорость потока азота регулируют таким образом, чтобы кислотность раствора изменялась не более чем на 0,1 ед. рН. При подобной операции со второй частью пробы скорость потока азота контролируют более тщательно, добиваясь, чтобы максимальное изменение кислотности составляло не более 0,02 ед. рН. Для определений методами ИЭА используют третью часть пробы, для которой значения рН не измеряют, чтобы из-

бежать возможных загрязнений со стороны стеклянного электрода, а просто выполняют деаэрирование в условиях, идентичных условиям предыдущих экспериментов.

Для оценивания прочности лабильных комплексов, образуемых следами металлов с неорганическими лигандами, присутствующими в природных водах в высоких концентрациях (например, с хлорид- и карбонат-ионами в морской воде), можно воспользоваться хорошо известными соотношениями, описывающими зависимость значений полярографического потенциала полуволны  $E_{1/2}$  для данного металла от концентрации лиганда [67]. Экспериментально такие соотношения, конечно, нельзя получить полярографически из-за крайне низкой концентрации металлов в природных водах. Однако установлено [68], что при графическом представлении токов инверсионных пиков ( $i_p$ ) как функций потенциалов предэлектролиза, которые изменяются в интервале  $E_{1/2}$  от +200 мВ до —200 мВ, получаемая кривая аналогична классической полярограмме. Если же серии подобных измерений провести с различными концентрациями лиганда, то зависимость  $E_{x1/2}$  от концентрации этого лиганда может быть получена из соответствующих графиков, а следовательно, появится возможность рассчитать число связанных в комплекс лигандов и оценить константу устойчивости комплекса. Разумеется, исследуемая электродная реакция должна быть обратимой.

Определение следов металлов, связанных в прочные хелатные комплексы (обычно с органическими лигандами), отличается от рассмотренного выше и основано на предположении, что ион металла, включенный в стабильный комплекс, восстанавливается необратимо и при более отрицательном потенциале, чем просто гидратированный ион. Следовательно, экспериментально можно найти зависимость концентрации свободного иона металла от концентрации хелатирующего соединения в растворе. В подобных исследованиях используют дифференциальную импульсную анодную инверсионную вольтамперометрию с короткой стадией предэлектролиза, чтобы свести к минимуму нарушение равновесия диссоциации комплексов за время предэлектролиза. Если создать раствор, для которого ионная сила, значение рН и содержание основных компонентов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) будет соответствовать значениям этих параметров в природной воде, то полученная зависимость  $i_p$  (определяется концентрацией свободного металла) от концентрации лиганда будет точно такая же, как для природной морской воды. В качестве хелатирующих агентов удобно применять нитрилотриуксусную кислоту (НТК) или этилендиаминтетрауксусную кислоту, поскольку хелатообразующие свойства этих соединений хорошо известны, а кроме того, НТК содержится во многих видах вод в результате их загрязнения моющими веществами.

Анализ кривых « $i_{\text{ц}}$  — концентрация лиганда» позволяет оценить условную константу устойчивости образующегося комплекса. Если также получить зависимость концентрации свободного иона (значения  $i_{\text{ц}}$ ) от времени для идентичных условий, то мы будем располагать данными для расчета константы скорости реакций хелатообразования, описываемой схематически, например для Cd, следующим образом:



Здесь CdX — лабильный неорганический комплекс Cd.

## 5.15. ПРИМЕНЕНИЕ ИЭА В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Взросший интерес к методам определения следов металлов в биологических объектах нашел отражение в росте числа публикаций по применению ИЭА в данной области, например, в клинической химии токсикологии, при оценке питательных качеств и опасности для здоровья продуктов питания и животных кормов, а также в гигиене окружающей среды. В перечисленных областях достоинства методов ИЭА проявляются особенно четко, благодаря их высокой точности (правильности и воспроизводимости), уникальной чувствительности и возможности одновременного определения нескольких металлов. Основной проблемой, от решения которой зависит успех анализа, остается пробоподготовка, т. е. выбор оптимального способа получения представительной пробы и процедуры минерализации этой пробы. Минерализацию, как правило, проводят используя модифицированные классические методики, т. е. прибегают к сжиганию или кислотному разложению. С точки зрения минимизации загрязнения пробы, сжигание в кислородной плазме представляется оптимальным вариантом. При использовании электроаналитических методов необходимо, чтобы следы металлов были полностью сохранены, а биоматрица была полностью разрушена, поскольку органические вещества являются главными источниками нежелательных эффектов, мешающих вольтамперометрическому определению металлов (помехи протеканию электродных реакций, процессы адсорбции).

В настоящее время более 70% опубликованных работ по электрохимическим методам анализа биоматериалов посвящено определению свинца и кадмия. Электроаналитические методы преобладают над атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС)

в силу более высокой правильности и воспроизводимости. Мешающее определению свинца влияние олова легко устраняется отделением последнего с НВг [69] или, что еще проще, сменой электролита по окончании стадии предэлектролиза: растворяют концентрат в цитратном буфере [70], в котором олово электрохимически неактивно. Можно прибегнуть и к фоновому электролиту в виде метанольного раствора  $\text{HCl}$ , в котором свинец определяется методом переменного-токовой инверсионной вольтамперометрии в присутствии 50-кратного избытка олова [71]. Рядом авторов [52, 72, 73] были сопоставлены результаты определения свинца и кадмия в биологических материалах методами анодной инверсионной вольтамперометрии и ААС; был рекомендован к применению электроаналитический метод.

Ртуть можно определять в биоматрицах методами ИЭА, используя вращающийся золотой [74] или импрегнированный графитовый [75] электроды. Однако пока эти методы не нашли широкого применения, на практике преобладает вариант определения ртути методом ААС в «холодных» парах. Вместе с тем общеизвестно, что при определении меди и цинка предпочтение отдается электроаналитическим методам и, в основном, ИЭА в варианте дифференциальной импульсной инверсионной вольтамперометрии с ВРКЭ или РПЭ [76—78].

При определении меди и цинка на правильность результатов анализа может влиять образование интерметаллических соединений ( $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuZn}_2$ ,  $\text{CuZn}_3$ ), приводящее к увеличению инверсионного пика меди и уменьшению пика цинка [79]. В такой ситуации пользоваться РПЭ нежелательно, поскольку для этого электрода характерен малый объем ртутного покрытия, что приводит к образованию насыщенных амальгам и повышенной опасности образования растворимого в ртути соединения  $\text{CuZn}_3$ . Образование интерметаллических соединений можно предотвратить, например, путем селективного предэлектролиза с двумя рабочими электродами. По этому варианту медь селективно электроосаждают на одном электроде (при относительно положительном потенциале предэлектролиза), а прочие металлы выделяют на втором электроде [80]; можно выделить медь, свинец и кадмий на одном электроде с последующим осаждением цинка — на другом (после изменения потенциала предэлектролиза на более отрицательный) [81]. Данная методика требует обязательного полного выделения определяемых металлов из раствора и следовательно, использования малых объемов анализируемых растворов проб. Следы мышьяка могут быть определены в биопробах методом анодной инверсионной вольтамперометрии с золотым электродом [82, 83] или ее катодным вариантом с ВРКЭ [84].

Определение олова важно с точки зрения контроля качества консервированных пищевых продуктов. Поскольку одновремен-

но с оловом в пробах обычно присутствует свинец, методика должна предусматривать одновременное определение этих двух металлов (см. раздел, касающийся определения Pb).

Селен может присутствовать в зерне, растительных маслах и т. п. Описано его высокочувствительное определение методом катодной инверсионной вольтамперометрии с ВРКЭ [85] или анодным вариантом метода с золотым электродом [86] в перечисленных объектах. Определение таллия диктуется требованиями клинического анализа. Предложены две методики определения таллия в моче [87, 88] методом дифференциальной импульсной анодной инверсионной вольтамперометрии с ВРКЭ.

## 5.16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на то, что методы ИЭА преимущественно применяют для определения следов металлов, они могут оказаться полезными для определения многих органических соединений и прежде всего всех тех, которые образуют нерастворимые соединения с ионами ртути на поверхности ртутных электродов, поляризованных при потенциалах анодного растворения ртути. Эти соединения затем можно удалить с поверхности электрода при катодной поляризации. Следовательно, катодную инверсионную вольтамперометрию можно рассматривать как метод, пригодный для определения ряда органических соединений, таких как некоторые гербициды и родентициды (яды для грызунов) на основе тиокарбамидов (фенилтиокарбамид, нафтилтиокарбамид). Нанограммовые содержания этих соединений определяют методом ДИП [89].

Однако возможности катодной инверсионной вольтамперометрии не ограничиваются упомянутым выше классом органических соединений. Соединения, обладающие поверхностно-активными свойствами могут накапливаться на ртутном электроде за счет адсорбции и затем электрохимически восстанавливаться или окисляться. Например, хлорангидрид циануровой кислоты определяется методами ИЭА в воздухе цехов по производству красителей. Данное соединение дает полярографическую волну с  $E_{1/2} = +0,15$  В (нас. к. э.) в уксуснокислой среде; после его адсорбционного концентрирования при  $+0,25$  В (нас. к. э.) удалось достигнуть предела обнаружения  $0,2$  мкг/мл [90].

Принцип адсорбционного концентрирования можно использовать и для определения некоторых электроннеактивных веществ типа алкалоидов и фармацевтических препаратов (кодеина, папаверина), различных детергентов и т. п. [91]. Адсорбционное концентрирование использовали для определения ПАВ в дистиллированной воде при концентрациях от  $10$  до  $300$  мкг/л

[92]. Для мониторинга содержаний нефтепродуктов в морской воде в интервале их концентраций 0,02—100 мг/л использовали метод подавления полярографического максимума и эффект, оказываемый определяемыми веществами на ход полярографических кривых в полярографии Калоусека [93]; при этом определяемые вещества адсорбционно концентрировали на ВРКЭ. Метод ДИП тоже нашел применение при изучении адсорбционных явлений, обусловленных присутствием компонентов нефти в воде [94]. Пробу исследуемой воды добавляли в фоновый электролит (1 М NaOH или 5 М KF) и проводили адсорбционное концентрирование при  $-0,7$  В (нас. к. э.) на фоне 1 М NaOH (пик десорбции имеет потенциал  $\approx -1,2$  В) или при разомкнутой цепи на фоне 5 М KF (потенциал пика десорбции  $\sim -1,4$  В).

Адсорбционное накопление нашло применение для определения высокотоксичного бифенила и его хлорпроизводных. Бифенил полярографически восстанавливается в среде 70%-го диоксана, содержащего иодид тетрабутиламмония. В водных растворах, содержащих 20% метанола, при  $\text{pH}=4\div 6$  бифенил и его хлорпроизводные дают десорбционную полярографическую волну при  $-1,10$  В (нас. к. э.); после адсорбционного накопления на ВРКЭ при  $-0,4$  В эти соединения можно определять в интервале концентраций от 3 мкг/л до 1 мг/л методом ДИП [95].

Адсорбционное накопление находит применение и при определении металлов. Для этого металл переводят в комплекс со специально подобранным реагентом, а образовавшийся комплекс адсорбируют на поверхности электрода. Типичным примером подобных определений может служить определение никеля, основанное на адсорбции его комплекса с диметилглиоксимом на поверхности ВРКЭ (см. разд. 5.13). В работе [96] даны рекомендации по применению твердых электродов для проведения подобных определений.

Адсорбционные эффекты часто играют заметную роль при определении веществ, образующих малорастворимые соединения с ионами ртути. При определении тиокарбамида методом катодной инверсионной вольтамперометрии на фоне NaOH предел обнаружения составил  $\sim 1$  мг/мл для варианта ДИП. Когда же аналогичное определение проводили в нейтральной среде (0,5 М  $\text{NaNO}_3$ ) и использовали адсорбционное накопление тиокарбамида в течение 10 мин при  $+0,20$  В (нас. к. э.), то предел обнаружения даже для постоянно-токовой вольтамперометрии составил уже 2 пг/мл [97]. Во всех рассмотренных выше методиках количество накопленного на электродной поверхности вещества зависело от времени накопления и потенциала электрода, хотя в отдельных случаях вещества можно адсорбционно концентрировать при разомкнутой электрической цепи.

1. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*, E. Horwood, Chichester 1976.
2. Barendrecht E.: in Bard A. J. (ed.), *Electroanalytical Chemistry*, M. Dekker, New York 1972, Vol. 2. p. 53.
3. Neeb R.: *Invers Polarographie und Voltammetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
4. Брайнниа Х. З.: *Инверсионная вольт-амперометрия твердых фаз*, М., Химия 1972.
5. Vydra V.: *Chem. Listy* **70**, 337 (1976).
6. Hrabánková E., Doležal J.: *Chem. Listy* **62**, 1164 (1968).
7. Opekar F.: *Chem. Listy* **75**, 132 (1981).
8. Jagner D., Granéli A.: *Anal. Chim. Acta* **83**, 19 (1974).
9. Vydra F., Luong L.: *J. Electroanal. Chem.* **54**, 447 (1974).
10. Barański A.: *Chem. Anal. (Warsaw)* **16**, 989 (1971).
11. Bruckenstein S., Bixler J. W.: *Anal. Chem.* **37**, 786 (1965).
12. Štulíková M.: *J. Electroanal. Chem.* **48**, 33 (1973).
13. Matson W. R., Roe D. K., Carritt D. E.: *Anal. Chem.* **37**, 1594 (1965).
14. Florence T. M.: *J. Electroanal. Chem.* **26**, 293 (1970); **27**, 273 (1970).
15. deVries W. T., van Dalen E.: *J. Electroanal. Chem.* **8**, 366 (1964); **9**, 448 (1965).
16. Иголинский В. А.: *Заводск. лаб.* **32**, 1310 (1966).
17. Tindall G. W., Bruckenstein S.: *Anal. Chem.* **40**, 1637 (1968).
18. Johnson D. C., Allen R. E.: *Talanta* **20**, 305 (1973).
19. Sipos L., Kozar S., Kontušić I., Branica M.: *J. Electroanal. Chem.* **87**, 347 (1978).
20. Štulíková M., Štulík K.: *Chem. Listy* **68**, 800 (1974).
21. Hanzlik J.: *Chem. Listy* **66**, 313 (1972).
22. Zieglerová L., Štulík K., Doležal J.: *Talanta* **18**, 603 (1971).
23. Underkofler W. L., Shanin I.: *Anal. Chem.* **33**, 1966 (1961).
24. Huderová L., Štulík K.: *Talanta* **19**, 1285 (1972).
25. Štulík K., Štulíková M.: *Anal. Lett.* **6**, 441 (1973).
26. Koster G., Ariel M.: *J. Electroanal. Chem.* **33**, 943 (1974).
27. Štulík K., Bedroš P.: *Talanta* **23**, 563 (1976).
28. Wang J., Ariel M.: *Anal. Chim. Acta* **99**, 98 (1978); **101**, 1 (1978).
29. Trojanek A., Opekar F.: *Anal. Chim. Acta* **126**, 15 (1981).
30. Blaedel W., Wang J.: *Anal. Chem.* **51**, 799, 1725 (1979).
31. Both M. D., Brand M. J., Fleet B.: *Talanta* **18**, 603 (1971).
32. Opekar F., Herout M.: *Chem. Listy* **71**, 867 (1977).
33. Jagner D., Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* **78**, 251 (1975); **80**, 255 (1975).
34. Perone S. P., Jones D. O., Gutknecht W. F.: *Anal. Chem.* **41**, 1154 (1969).
35. Rifkin S. C., Evans D. H.: *Anal. Chem.* **48**, 2174 (1976).
36. Perone S. P.: *Anal. Chem.* **43**, 1288 (1971).
37. Gutknecht W. F., Perone S. P.: *Anal. Chem.* **42**, 906 (1970).
38. Sybrandt L. B., Perone S. P.: *Anal. Chem.* **44**, 2331 (1972).
39. Čipak J., Ružić I., Jeftić L.: *J. Electroanal. Chem.* **75**, 9 (1977).
40. Thomas Q. V., Kryger L., Perone S. P.: *Anal. Chem.* **48**, 761 (1976).
41. Perone S. P., Jones D. O.: *Digital Computers in Scientific Instrumentation*, McGraw-Hill, New York 1973.
42. Opekar F., Herout M., Kalvoda R.: *Chem. Listy* **74**, 542 (1980).
43. Herout M., Opekar F.: *Chem. Listy* **76**, 645 (1982).
44. Anfält T., Starndberg M.: *Anal. Chim. Acta* **103**, 379 (1978).
45. Mortensen J., Ouziel E., Skov H. J., Kryger L.: *Anal. Chim. Acta* **112**, 297 (1979).
46. Mart L.: *Z. Anal. Chem.* **299**, 97 (1979).
47. Nguyen N. D., Valenta P.: *Ger. Pat. Appl.* P 28318403, June 20, 1978.
48. Mart L.: *Z. Anal. Chem.* **296**, 350 (1979).



49. Valenta P., Mart L., Nürnberg H. W., Stoeppler M.: *Vom Wasser* 48, 89 (1977).
50. Valenta P., Nürnberg H. W.: in Böhnke B. (ed.), *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser*, Ges. Siedlungswasserwirtschaft, Aachen 1980, p. 105.
51. Armstrong F. A. J., Tibbits S.: *J. Mar. Biol. Assoc. UK* 48, 143 (1968).
52. Golimowski J., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Z. Lebensmittelunters. Forsch.* 168, 353 (1979).
53. Valenta P., Mart L., Rützel H.: *J. Electroanal. Chem.* 82, 327 (1977).
54. Nürnberg H. W., Valenta P., Nguyen V. D.: KFA-Jahresbericht 1978/79, Jülich 1979, p. 47.
55. Sipos L., Golimowski J., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Z. Anal. Chem.* 298, 1 (1979).
56. Klahre P., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Vom Wasser* 51, 199 (1978).
57. Sonntag G., Kerschbaumer M., Kainz G.: *Mikrochim. Acta* 1976, II, 411.
58. Vajda R.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 63, 257 (1970).
59. Andrews R. W., Johnson D. C.: *Anal. Chem.* 47, 1056 (1975); 48, 1611 (1976).
60. Forsberg G., O'Laughlin J. W., Medarle R. G., Koirtzmann S. R.: *Anal. Chem.* 47, 1586 (1975).
61. Hien H. M.: Thesis Charles University, Prague 1981.
62. Nürnberg H. W.: in Smyth W. F. (ed.), *Electroanalysis in Hygiene, Environmental, Clinical and Pharmaceutical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1980, p. 184.
63. Jönsson H.: *Z. Lebensmittelunters. Forsch.* 160, 1 (1976).
64. Valenta P., Rützel H., Nürnberg H. W., Stoeppler M.: *Z. Anal. Chem.* 282, 25 (1976).
65. Batley G. E., Florence T. M.: *Anal. Lett.* 9, 379 (1976).
66. Lacomte P., Mericam P., Astruc A., Astruc M.: *Anal. Chem.* 53, 2372 (1981).
67. Heyrovský J., Kůta J.: *Principles of Polarography*, Academia, Prague 1965, Chapters 8 and 14.
68. Bubic S., Brancica M.: *Thalassia Jugoslavica* 9, 47 (1973).
69. Geissler M., Schiffel B., Kuhnhardt C.: *Z. Chem.* 15, 408 (1975).
70. Desimoni E., Palmisano F., Sabbatini L.: *Anal. Chem.* 52, 1889 (1980).
71. Metzger L., Willems G. G., Neeb R.: *Z. Anal. Chem.* 293, 16 (1978).
72. Sulek A. M., Elkins E., Zink E. W.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 61, 931 (1978).
73. Nürnberg H. W.: *Sci. Total Envir.* 12, 35 (1979).
74. Ahmed R., Valenta P., Nürnberg H. W.: *Mikrochim. Acta* 1, 171 (1981).
75. Ulrich L.: *Z. Anal. Chem.* 277, 349 (1975).
76. Smart R. S., Weber J. H.: *Anal. Chim. Acta* 115, 331 (1980).
77. Neeb R., Kiehnast I.: *Z. Anal. Chem.* 285, 121 (1977).
78. Wandat F., Neeb R.: *Z. Anal. Chem.* 288, 32 (1977).
79. Shuman H. S., Woodward G. P.: *Anal. Chem.* 48, 1979 (1976).
80. Roston D. A., Brooks E. E., Heineman W. R.: *Anal. Chem.* 51, 1728 (1979).
81. De-Angelis T. P., Bond R. E., Brooks E. E., Heineman W. R.: *Anal. Chem.* 49, 1792 (1977).
82. Davis P. H., Dulude G. R., Griffin R. M., Matson W. R., Zink E. W.: *Anal. Chem.* 50, 137 (1978).
83. Marchidan S., Vatières I., Totir N. D.: *Rev. Roum. Chim.* 25, 33 (1980).
84. Holak W.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 59, 650 (1976).
85. Blades M. W., Dalziel J. A., Elson C. M.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 59, 1234 (1976).
86. Posey R. S., Andrews R. W.: *Anal. Chim. Acta* 124, 107 (1981).
87. Kinard J. T.: *Anal. Lett.* 10, 1147 (1977).
88. Franke J. P., Zeeuw R. A.: *J. Anal. Toxicol.* 1, 291 (1977).
89. Smyth M. R., Osteryoung J. G.: *Anal. Chem.* 49, 2310 (1977).
90. Stará V., Jeník J., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* 147, 371 (1983).
91. Kalvoda R.: *Anal. Chim. Acta* 138, 11 (1982).

92. Bednarkiewicz E., Donten M., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 127, 241 (1981).  
93. Žutić V., Čosovč B., Kozarac Z.: *J. Electroanal. Chem.* 78, 113 (1977).  
94. Kalvoda R., Noyotný L.: *Vodni Hospodářství* 11, 291 (1984).  
95. Lam N. K., Kalvoda R., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* 154, 79 (1983).  
96. Brainina Kh. Z.: *Z. Anal. Chim.* 312, 428 (1982).  
97. Stará V., Kopanica M.: *Anal. Chim. Acta* 159, 105 (1984).
- 

## 6. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ\*

Й. Веселы, К. Штулик

### 6.1. ВВЕДЕНИЕ

После периода быстрого развития (конец 60-х — начало 70-х годов) положение в методе потенциометрии с ионселективными электродами\*\* (ИСЭ) стабилизировалось. Многие компании осуществляют серийный выпуск нескольких видов успешно работающих ИСЭ, возможности которых хорошо известны широкому кругу аналитиков. За последнее время в области ионометрии было сделано, вероятно, только два заметных открытия, представляющих интерес для аналитической практики: создание ИСЭ, чувствительного к ионам  $\text{Ca}^{2+}$  (что имеет первостепенное значение для клинического анализа), и разработка хлорид-чувствительного электрода с мембраной, содержащей смесь  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{HgS}$  и обеспечивающего определение существенно меньших концентраций хлорид-иона, чем классический электрод на основе  $\text{AgCl}$ . Сейчас большое внимание уделяется разработке электродов, основанных на биохимических процессах, например, электродов, использующих мышечные ткани или бактерии, а также электродов, представляющих собой современные электронные устройства в сочетании с ионселективными мембранами (например, химические полевые транзисторы, сокращенно СНЕМФЕТ, или ХПТ [1]). Однако в то время, когда писалась эта глава, разработки подобных электродов все еще оставались на стадии лабораторных исследований.

Тем не менее в последние годы наблюдался быстрый прогресс в методологии эксперимента и решении аппаратных за-

---

\* Причины введения термина «ионселективный», вместо «ионоселективный» см. «Номенклатурные правила ИЮПАК по химии». Т. 4. М.: ВИНТИ, 1985. — *Прим. ред.*

\*\* В дальнейшем метод потенциометрии с ионселективными электродами мы будем называть ионометрией. — *Прим. ред.*

дач. Особенно большое значение имеют проточные варианты метода, связанные либо с непрерывным контролем (мониторингом) содержаний веществ, или с быстрым и производительным проточно-инжекционным анализом (см., например, [2, 3]). Измерения в потоке не только ускоряют процедуру анализа, но и заметно снижают, для ряда электродов с твердотельными мембранами, границу определяемых содержаний  $c_n^*$  вплоть до  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  моль/л. Такой успех достигнут, в первую очередь, за счет подавления вклада вещества мембран в содержание определяемого вещества (например, за счет растворения мембран). Решение этой проблемы осложняется в случае ИСЭ, содержащих жидкие ионообменники и нейтральные переносчики ионов, включенные в поливинилхлоридные мембраны, и особенно для газовых сенсоров\*\*, для которых возникает множество теоретических и практических трудностей при измерениях содержаний вблизи  $c_n$ .

Если практическому применению ИСЭ посвящено множество обзоров и монографий (см., например, [4—7]), то обобщению результатов по применению ИСЭ для мониторинга загрязнений в окружающей среде уделено совсем мало внимания (см., например, [8—11]). Вероятно, это связано со спецификой анализа объектов окружающей среды, для которого наибольшую важность представляет тот факт, что токсичность веществ зависит от их химической формы нахождения в пробе. Именно с этой точки зрения следует рассматривать основные различия между свободными ионами и ионами, связанными в комплексные соединения. Большинство инструментальных методов анализа позволяют лишь оценить общую концентрацию веществ, поэтому ионометрия, способная оценить активность свободных ионов, играет большую роль в изучении количественного распределения данных ионов между их различными химическими формами.

Другой характерной особенностью анализа объектов окружающей среды является необходимость сравнения действительного содержания загрязнения с определенным критическим значением, которое принимают за предел токсичности в биосфере\*\*\*, значение которого указывают в стандартах или утверждают законодательным путем, поскольку этот показатель намного важнее, чем простая констатация абсолютного содержания ток-

---

\* В оригинале использован термин «determination limit», т. е. «предел определения», русским синонимом которого с определенным допущением можно считать термин «нижняя граница определяемых содержаний», который нами и использован. — *Прим. ред.*

\*\* Рекомендации по правильному использованию термина «сенсор» см. Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 6. С. 1306. — *Прим. ред.*

\*\*\* В СССР подобный предел токсичности характеризуют рядом показателей, основным из которых считается предельно допустимая концентрация (ПДК) по данному компоненту в контролируемом объекте. Значения ПДК стандартизованы и постоянно уточняются. — *Прим. ред.*

сичного вещества. С этой точки зрения существенно, что ионометрия относится к наиболее простым в аппаратурном и методическом отношении методам, позволяющим проводить полевые испытания. Ионометрические измерения легко приспособить к условиям мониторинга загрязнений в биосфере (атмосфера, реки, питьевая вода и т. п.).

ИСЭ применяют в основном при контроле содержания анионов, для которых методов определения традиционно значительно меньше, чем для катионов. С позиций анализа объектов окружающей среды особенно важна способность ИСЭ к определению десятикратных изменений содержаний ионов (ИСЭ градуируют в рХ, т. е. в значениях отрицательного десятичного логарифма активности иона Х). Наконец, газовые зонды (автоминиализаторы), сочетающие селективные газопроницаемые мембраны с ИСЭ, играют большую роль в мониторинге токсичных газов типа  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , а также цианогенов.

ИСЭ наиболее часто применяют при анализе вод (поверхностных, морских, подземных, сточных или питьевых), а также при анализе атмосферы после абсорбции газов поглотительными растворами или после осаждения аэрозолей на фильтре. Осажденную пыль и почву с помощью ИСЭ анализируют реже, главным образом из-за сложности пробоподготовки, при которой утрачиваются основные преимущества ионометрических измерений, т. е. простота и экспрессность. Анализ пищевых продуктов с помощью ИСЭ является, несомненно, одной из важных областей их применения, но эта проблема всего лишь примыкает к анализу объектов окружающей среды, и мы только коснемся этого вопроса при дальнейшем изложении. Расширяющейся и важной областью применения ионометрии стал клинический анализ, но эта тема выходит за рамки данной главы.

## 6.2. СОСТОЯНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСЭ

Существует ряд условий, обязательных для проведения измерений с ИСЭ (более подробно, см., например, [5]):

- а) постоянство температуры;
- б) постоянство и относительно высокое значение ионной силы контролируемого раствора;
- в) рН этого раствора должен находиться в интервале оптимальных значений, что существенно с точки зрения оптимизации параметров электродной функции и сохранения исходной химической формы определяемого вещества в растворе;
- г) оптимальный состав контролируемого раствора с учетом селективности измерений (маскирование мешающих компонентов), а также максимально возможной воспроизводимости, правильности и чувствительности получаемых результатов.

Перед измерениями ИСЭ, как правило, следует активировать путем повторяемых несколько раз измерений в стандартных растворах с различной концентрацией определяемого вещества. Такие измерения повторяют до тех пор, пока отклик ИСЭ не станет быстрым и воспроизводимым.

Простейшим и наиболее распространенным вариантом ионометрии является прямая потенциометрия, практически аналогичная измерению рН и особенно удобная для полевых испытаний (в вариантах *in situ* или на полевой станции). Для измерений, не требующих высокой точности, часто достаточно градуировать ИСЭ по одному или двум градуировочным растворам сравнения, а для точных измерений градуировочную кривую необходимо строить по большому числу точек. В этих случаях можно воспользоваться также методами единичной или многократных стандартных добавок, а также титрованием.

Стремительный прогресс электроники позволил значительно повысить уровень автоматизации аналитических измерений. Современные аналитические приборы обычно сочетают с микропроцессорами, которые способны хранить в памяти значения откликов, полученных для градуировочных растворов, сравнивая их со значениями для контролируемого раствора и рассчитывая концентрацию определяемого вещества по заданному алгоритму с выдачей ее на дисплей в заданных единицах измерений. Такие приборы могут, в определенной степени, выявлять и устранять грубые погрешности, вносимые оператором, корректировать наклон градуировочной зависимости и временной дрейф потенциала ИСЭ, а также учитывать поправку холостого опыта. Серийно уже выпускается ряд специализированных автоматических приборов на основе ИСЭ, главным образом для клинического анализа. В более сложных измерениях, требующих повышенной точности, часто используют миникомпьютеры, контролирующие алгоритм собственно аналитического определения и обрабатывающие полученные при этом данные, например, по методу наименьших квадратов, используя функции Грана и т. п. (более подробно см. [1] и приведенную там библиографию).

Для анализа объектов окружающей среды особенно важны методы автоматизированного мониторинга и периодические измерения в проточных жидкостных системах, и ионометрия очень удобна для этих целей. Более подробное описание обсуждаемых методов можно найти, например, в работах [1—3, 12].

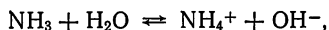
### 6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

При выбросе оксидов азота  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) в результате процессов высокотемпературного сгорания топлива на воздухе (например, из автомобильных двигателей) возможно образование высокотоксичных веществ типа пероксиацетилнитратов. В сол-

нечные дни в городах может наблюдаться «смог» фотохимического типа, свойственный, например, Лос-Анджелесу. Окисление оксидов азота ведет к образованию нитратов, которые выводятся из воздуха с атмосферными осадками. Возрастание уровня концентрации нитратов опасно для всех видов природных вод. Однако этот эффект вызван главным образом не осадками, а искусственными удобрениями. Вредное влияние нитратов проявляется в эвтрофикации рек (интенсивный рост водорослей в высокопитательной биологической среде) и в прямой угрозе здоровью человека (нитратная алиментарная метоглобемия). В присутствии аммиачного азота и выбросов  $\text{SO}_2$  в атмосфере, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образуется и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , которые не только вредно влияют на здоровье человека, но и, по всей видимости, вызывают коррозию множества материалов. Весьма важно также определять аммиачный азот в сточных водах. И хотя в литературе этому вопросу посвящено всего несколько работ, в промышленно развитых странах на основе аммиачного газового сенсора уже разработано множество средств мониторинга аммиака в различных видах вод.

#### 6.3.1. КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМЫ $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

Для определения азотсодержащих соединений может быть использовано несколько видов ИСЭ, из которых наибольшей селективностью обладает аммиачный газовый зонд. Зонд состоит из стеклянного рН-метрического ИСЭ, на поверхности которого с помощью газопроницаемой гидрофобной мембраны зафиксирована тонкая пленка незабуферированного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Аммиак из щелочного раствора пробы ( $\text{pH} \geq 11,2$ ) диффундирует через мембрану в эту пленку, где реагирует с ионами водорода по реакции



вызывая изменение рН, которое и служит аналитическим откликом на аммиак. Этот отклик линейен при постоянной концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  в пленке раствора. При определении аммиачного азота с помощью зонда пробы подщелачивали раствором  $\text{NaOH}$ , к которому обычно добавляли ЭДТА, предотвращающий связывание аммиака в комплексы следами металлов (например, медью). При  $\text{pH} \geq 11,2$  равновесное соотношение концентраций  $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$  пренебрежимо мало, а кислотообразующие газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) в этих условиях превращаются в соответствующие анионы и поэтому не препятствуют диффузии аммиака через мембрану. Однако летучие амины (например, хлорамины) мешают определению и их необходимо предварительно восстанавливать перед определением, например путем добавления ионов  $\text{HSO}_3^-$ . Нернстовский отклик аммиачного зонда обычно

сохраняется при концентрациях аммиака  $>2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л с гипотетическими пределами его обнаружения от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. На самом же деле значения предела обнаружения зависят от многих факторов. При определении содержания вблизи предела обнаружения должны быть устранены систематические погрешности, обусловленные присутствием примесей в воде. Следует также помнить, что потенциал всех газовых зондов довольно сильно зависит от температуры ( $>1$  мВ/град).

Содержание аммиачного азота в водах сильно меняется: от  $<0,01$  мг/л для дистиллированной воды до 40 мг/л в сильно загрязненных сточных водах. Результаты определения азота с помощью газового зонда можно получить очень быстро, но их точность при малых концентрациях аммиака невысока. Эванс и Партридж [13] определяли содержание аммиачного азота в пробах различных типов вод, в том числе и воде плавательных бассейнов. Для устранения мешающего влияния хлораминов они использовали тиосульфат и получили при этом результаты, согласующиеся с данными фотометрического метода с применением индофенолового голубого, несмотря на то, что при концентрациях аммиака  $<0,1$  мг/л стабильное значение потенциала зонда устанавливалось достаточно медленно. Ружичка и др. [14] использовали при определении аммонийного азота в сточных водах электрод с воздушным зазором. Конструкция этого электрода имеет определенные преимущества перед другими известными электродами данного типа, особенно при анализе проб, в которых присутствуют поверхностно-активные вещества. Однако по данным [15] предел обнаружения аммиака для этого электрода выше по сравнению с описанным мембранным  $\text{NH}_3$ -ИСЭ.

Концентрации компонентов системы  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  в чистом атмосферном воздухе иногда достигают микрограммового уровня. В ЧССР значение предельно допустимой среднесуточной концентрации  $\text{NH}_3$  в атмосфере составляет  $0,1$  мг/м<sup>3</sup>. При этом определению подлежит как аммиак, адсорбированный на поверхности твердых частиц (уловленных на фильтре перед поглотителем), так и аммиак в газовой фазе, поглощенный раствором хлороводородной или серной кислоты. Энган и Дюбуа [16] пропускали большой объем воздуха (2000 м<sup>3</sup> за 24 ч) через фильтр из стекловолокна, что позволило определить  $\approx 0,03$  мкг аммиачного азота в 1 м<sup>3</sup> после его извлечения с фильтра водой.

Ферм [17] пропускал воздух через вертикальную стеклянную трубку, поглощая аммиак пленкой щавелевой кислоты, нанесенной на внутреннюю поверхность трубки. Спустя 24 ч внутренность трубки промывали раствором NaOH, из которого оказалось возможным определять аммиак в концентрациях  $>5 \times 10^{-10}$  моль/л.

### 6.3.2. ОКСИДЫ АЗОТА NO<sub>x</sub>

Содержания NO<sub>x</sub> в воздухе колеблются от нескольких микрограммов до >100 мкг/м<sup>3</sup>, причем последние уже представляют реальную опасность. Поскольку газовый NO<sub>2</sub>-зонд подвержен сильным мешающим влияниям, для точного ионометрического определения оксидов азота эффективны NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ.

Описан метод [18], основанный на хемосорбции NO<sub>x</sub> на PbO<sub>2</sub> с образованием Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при нагревании до 190 °С. Мешающее влияние хлороводорода устраняли добавлением PbF<sub>2</sub>, а содержание нитрата после выщелачивания продуктов сорбции горячей водой определяли NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ. В присутствии свыше 10-кратного избытка SO<sub>2</sub> наблюдается систематическое завышение результатов при определении ≈200 млн<sup>-1</sup> NO<sub>x</sub>; CO<sub>2</sub>, пары H<sub>2</sub>O и N<sub>2</sub> на PbO<sub>2</sub> несорбируются. Для нормальной работы системы важен сорт применяемого PbO<sub>2</sub>.

Для определения NO<sub>x</sub> в продуктах сжигания нефти и газа Дрисколл и др. [19] также использовали NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ, после окислительной абсорбции оксидов. При определении от 40 до 250 млн<sup>-1</sup> NO<sub>x</sub> в стандартных образцах, так же, как в работе [20], даже в присутствии SO<sub>2</sub>, получены результаты хорошо согласующиеся с паспортными данными. Авторы [20] пропускали воздух со скоростью 2 л/мин в течение 24 ч через 2%-ный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Избыток H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> удаляли обработкой раствора диоксидом марганца и содержание NO<sub>x</sub> (от 100 до 200 мкг/м<sup>3</sup>) определяли с использованием NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ типа «покрытая проволока»; SO<sub>2</sub> не мешает определениям, если его количество не превышает 40-кратного. Фербер и др. [21] описали персональный NO<sub>x</sub>-дозиметр на основе NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ. Оксиды азота улавливали на стеклянный фильтр, пропитанный раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на котором NO окислялся до NO<sub>2</sub>; последний пропускали через мембрану из силиконовой резины в раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, подкисленный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в котором поглощенный NO<sub>2</sub> образовывал ион NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### 6.3.3. НИТРАТЫ

Известно несколько типов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ, отличающихся друг от друга главным образом значением предела обнаружения и в меньшей степени — селективностью, которая для этих электродов вообще не высока, что ограничивает их применение только для анализа низко- и среднеминерализованных вод. Первый из NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ИСЭ был создан на основе ионного ассоциата, в котором комплекс Ni<sup>2+</sup> с замещенным о-фенантролином играл роль катиона, а NO<sub>3</sub><sup>-</sup> — роль аниона. Этот ионообменник используется, например, в электроде Orion 93-07 или Cuytur 07-15, у которых нернстовский отклик находится в интервале концентраций иона



$\text{NO}_3^-$   $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Электроды, содержащие четвертичные аммониевые соли, например нитрат тетрадециламмония [22], имеют более низкий предел обнаружения и могут быть использованы для определения концентраций  $\text{NO}_3^-$ -иона  $\approx 10^{-6}$  моль/л и более высоких. В ЧССР разработан  $\text{NO}_3^-$ -ИСЭ на основе раствора основного красителя (например, кристаллического фиолетового) в нитробензоле [23]. Его главным достоинством является легкость обновления поверхности, что весьма важно, поскольку свойства ионообменника в ИСЭ подвержены изменению в результате длительного контакта с высокими концентрациями мешающих определению компонентов (например, при анализе сильноминерализованных вод) в результате ионного обмена на поверхности ИСЭ.

Для подавления мешающего влияния сопутствующих ионов, в первую очередь  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ , рекомендуется добавлять в пробы буферные растворы, содержащие соединения серебра, амидосульфоновую кислоту и сульфат алюминия (ионы  $\text{Al}^{3+}$  связывают анионы органических кислот в комплексы). Помехи, вызванные ионами  $\text{HCO}_3^-$ , можно устранить, проводя определение при  $\text{pH} < 4$  или после их удаления в виде газообразного  $\text{CO}_2$ .

Ион  $\text{NO}_3^-$  в пробах вод должен быть защищен от возможного восстановления, что достигается добавлением 1 мл хлороформа или 0,1%-го раствора фенолмеркурацетата на 1 л воды. Вайсс [24] нашел, что в сильноминерализованных водах результаты определения ионов  $\text{NO}_3^-$  с использованием электрода Orion 92-07 при концентрациях менее 5 мг/л ненадежны даже в тех случаях, когда этот же электрод в чистых растворах в отсутствие солей позволяет определять ионы  $\text{NO}_3^-$  в концентрациях менее 0,6 мг/л. Однако это ограничение несущественно при определении нитрат-иона в питьевой воде, для которой, например, стандарт ЧССР допускает концентрации  $\text{NO}_3^-$ -иона  $\leq 50$  мг/л.

Симеонов и др. [25] сопоставили результаты определения нитрат-иона по различным потенциометрическим и спектрофотометрическим методикам. Наиболее точные результаты были получены с использованием метода множественных добавок с расшифровкой по Грану, что дает возможность непрерывного контроля малых изменений содержания нитратов в озерной воде при их концентрациях  $> 1$  мг/л.

В сильноминерализованных водах, когда помехи при определении нитрат-ионов весьма значительны, предпочтительно их восстановление до  $\text{NH}_3$  сплавом Дебарда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) и определение  $\text{NH}_3$  с использованием аммиачного газового зонда. Аммиак, присутствующий в пробах в двукратном избытке по отношению к  $\text{NO}_3^-$ , должен быть предварительно удален, например продувкой очищенным азотом пробы, нагретой до 80—90 °С. При небольших содержаниях  $\text{NH}_3$  в пробе его

можно определить перед восстановлением иона  $\text{NO}_3^-$  и внести соответствующую поправку в результаты анализа. Мертенс и др. [26] использовали этот метод для определения концентраций ионов  $\text{NO}_3^-$  от 1 до 50 мг/л в проточной системе с максимальной производительностью до 30 проб в 1 ч. В лабораторных условиях предел обнаружения составил 0,05 мг/л, хотя градуировочный график принимал нелинейный характер в области концентраций  $\text{NO}_3^- < 0,6$  мг/л.

Непрерывно действующий прибор для определения нитрат-ионов, адсорбированных на твердых частицах атмосферы, описан Форни и Мак Коем [27]. Пробу отбирают сепаратором аэрозолей и растворяют в небольшом количестве воды, содержащей  $\text{AgF}$  для устранения мешающего влияния галогенид- и сульфид-ионов, а также для создания в растворе постоянной активности фторид-ионов, что позволяет использовать  $\text{F}^-$ -ИСЭ в качестве электрода сравнения. Конструкция проточной ячейки исключает образование пузырьков газа при скорости потока от 6 до 10 мл/мин.

#### 6.3.4. ОБЩИЙ АЗОТ

При оценке качества воды часто необходимо определять сумму аммиачного и нитратного азота, т. е. общее содержание неорганического азота, а иногда также и содержания общего органического азота. По существу определение неорганического азота рассмотрено выше при описании метода Мартенса [26]. Сплав Деварда и электрод с воздушным зазором применялся Хансеном и др. [28] для определения содержания неорганического азота. Содержание органического азота не влияет на точность результатов определений по этой методике, чем воспользовались Мак Кензи и Янг [29] при определении всех трех основных форм азота в сточных водах. Из воды отгоняли  $\text{NH}_3$ , нитрат-ион восстанавливали из аликвотной части пробы сплавом Деварда, и в заключение органический азот переводили в  $\text{NH}_3$  по методу Кьельдаля. Содержание  $\text{NH}_3$  выполняли после подщелачивания раствора (одинаково во всех трех случаях) и, таким образом, относительно быстро устанавливали содержание общего растворенного азота в пробе воды.

Описан [30] автоматический прибор для определения органического азота в природных водах, в котором метод Кьельдаля заменен УФ-облучением пробы в течение 17 мин с восстановлением до  $\text{NH}_3$  продуктов разложения азотсодержащих органических соединений.

#### 6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химическая форма серы зависит от условий реакций окисления-восстановления в растворе и значения его рН. Прежде всего,

можно определять сульфид-ионы с использованием  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ. Газовые зонды с ИСЭ для определения  $\text{SO}_2$  применяются пока значительно реже, а для сульфат-ионов еще не сконструирован ИСЭ, дающий удовлетворительные по точности результаты. Именно поэтому ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  определяют с помощью ИСЭ косвенно, обычно титриметрически. При ионометрическом определении соединений серы степень ее окисления можно изменить, но этот прием применяется реже, чем при определении соединений азота, поскольку в ряде случаев количественный перевод серы в новую степень окисления связан с заметными трудностями (например, в случае восстановления сульфата до сульфида).

#### 6.4.1. СУЛЬФИДЫ И СЕРОВОДОРОД

Вследствие чрезвычайно низкой растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$  ИСЭ на его основе можно использовать для измерения активности сульфид-ионов в необычайно широком интервале концентраций. Другие анионы, например хлорид-ион, не могут осаждаться на активной поверхности электрода в результате ионного обмена, т. е. ионометрическое определение сульфид-иона высоко селективно.

Только  $\text{CN}^-$ -ион в концентрациях  $>10^{-3}$  моль/л мешает определению сульфидов данным методом. Однако определенные осложнения связаны с протеканием окислительно-восстановительных реакций как в растворе (окисление сульфид-иона растворенным кислородом), так и на поверхности электрода. Для защиты сульфид-ионов от окисления в раствор добавляют сильные восстановители, которые при длительном контакте с электродом могут вызывать восстановление уже ионов серебра с накоплением металла на поверхности электрода, что приводит к ухудшению параметров его отклика. Поэтому в работе [31] рекомендовано при определении сероводорода в воде использовать раствор с  $\text{pH} \approx 5$  и средства непрерывного мониторинга. Автор утверждает, что в этих условиях восстановители не являются обязательными компонентами раствора пробы. Электрод обладает нернстовским откликом на общую сульфидную серу, т. е. сумму  $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$  и  $[\text{S}^{2-}]$  при концентрациях вплоть до  $10^{-7}$  моль/л и может работать как средство мониторинга в течение года, не утрачивая отклик на сульфиды.

При  $\text{pH} \approx 5$  большая часть сульфидной серы находится в растворе в виде  $\text{H}_2\text{S}$ , а ИСЭ измеряет только активность свободных ионов  $\text{S}^{2-}$ , которая очень низка, но остается постоянной за счет реакций гидролиза



Поэтому измерение низких активностей  $\text{S}^{2-}$ -ионов становится воспроизводимым. Активность  $\text{S}^{2-}$ -ионов (а) связана с общей

концентрацией сульфида соотношением

$$\alpha = \gamma[S^{2-}]_{\text{общ}} / \left[ 1 + \frac{a_{H^+}}{K_{a_2}} + \frac{(a_{H^+})^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right],$$

( $K_{a_1}$  и  $K_{a_2}$  — константы ступенчатой диссоциации  $H_2S$ ;  $\gamma$  — коэффициент активности иона  $S^{2-}$ ; pH раствора должно точно регулироваться или измеряться одновременно, если необходимо рассчитать правильное значение  $[S^{2-}]_{\text{общ}}$ ).

Определение сульфида в дискретных пробах чаще всего выполняют при  $pH > 13$ , когда основная часть сульфидной серы находится в виде свободного сульфид-иона и поэтому  $[S^{2-}]_{\text{общ}} = [S^{2-}]$ . К пробе добавляют сложный буферный раствор, содержащий обычно NaOH, аскорбиновую кислоту и салицилат натрия. Срок нормальной работы такого буферного раствора можно заметно увеличить, если его деаэрировать продувкой азотом. Для успешного использования раствора при определении концентраций сульфид-иона  $\approx 10^{-7}$  моль/л из раствора должны быть удалены следы тяжелых металлов, образующих нерастворимые сульфиды. В работе [32] добавляли к такому раствору известные количества сульфид-ионов точно рассчитанные по данным потенциометрического титрования аликвотной части раствора с использованием  $Ag_2S$ -ИСЭ. После этой операции оказалось возможным определять сульфид-ион в концентрациях до  $\approx 10^{-8}$  моль/л. Авторы рекомендовали добавлять в раствор большие количества аскорбиновой кислоты (свыше 40 г/л), что, согласно [31], должно приводить к образованию металлического серебра на поверхности электрода; однако в лабораторных условиях поверхность электрода легко вновь привести в исходное состояние полировкой, в отличие от электродов, сконструированных для работы в системах мониторинга.

Если проба защищена от окисления, тяжелые металлы удалены из буферного раствора, а активная поверхность электрода периодически очищается механически, сульфид-ион легко определить при концентрациях  $\geq 10^{-7}$  моль/л. Поэтому когда-то рекомендованное концентрирование сульфид-ионов путем дистилляции  $H_2S$  из проб, например, природных вод сейчас чаще всего не является необходимым. Аналогично большинству других ИСЭ при их применении для определения сульфид-ионов удобнее всего использовать проточные системы.

Относительно высокие концентрации сульфид-ионов, например в сточных водах, можно определить путем непрерывного контроля потенциала  $Ag_2S$ -ИСЭ, погруженного в раствор  $AgNO_3$ , добавленного к раствору пробы. Титриметрическое определение имеет более высокую точность по сравнению с прямой ионометрией. В качестве титрантов наиболее часто используют растворы  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , в то же время ионы  $Ag^+$  и

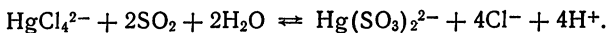
$\text{Hg}^{2+}$  нельзя использовать для этих целей в восстановительных средах. Однако осаждение  $\text{PbS}$  в щелочной восстановительной среде нестехиометрично и состав осадка зависит от состава раствора. Поэтому раствор  $\text{Pb}^{2+}$  необходимо стандартизировать, а для этого используют малоустойчивый стандартный раствор сульфид-иона [33]. Эман [34] титровал сульфид-ионы  $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  раствором  $\text{CdSO}_4$  с использованием  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИЭС после поглощения  $\text{H}_2\text{S}$  из атмосферы 10 мл раствора  $\text{NaOH}$ , содержащего аскорбиновую кислоту, и показал возможность точного определения от 50 до 1000 млрд $^{-1}$   $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе при 20-минутном отборе пробы. При этом оксиды азота и серы, а также озон в сопоставимых с  $\text{H}_2\text{S}$  концентрациях не мешают определению. Автор нашел, что для титрования очень малых концентраций сульфид-ионов нельзя использовать растворы перхлората и ацетата  $\text{Pb}^{2+}$ , а также хлорида и нитрата  $\text{Hg}^{2+}$ .

Помимо  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИЭС для определения сульфид-ионов можно также использовать и другие электроды. Например,  $\text{H}_2\text{S}$  катализирует окислительно-восстановительную реакцию иода с ионом  $\text{N}_3^-$  (иод-азидная реакция) [35]. Для измерения редокс-потенциала раствора, содержащего иод и  $\text{NaN}_3$ , использовали два платиновых электрода, разделенных пористой перегородкой, через которую медленно просачивается раствор.  $\text{H}_2\text{S}$  потоком газа-носителя переносится в пространство за перегородкой, каталитически ускоряя реакцию между иодом и азид-ионом, что вызывает появление разности потенциалов между двумя электродами. Данную реакцию катализируют и другие серосодержащие ионы, например,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SCN}^-$ , но они не могут находиться в газообразном состоянии при нормальной температуре, а  $\text{SO}_2$  не мешает определению, если присутствует менее чем в 100-кратном избытке.

#### 6.4.2. ДИОКСИД СЕРЫ И СУЛЬФИТ-ИОНЫ

Выбросы  $\text{SO}_2$  в атмосферу происходят главным образом в результате сжигания твердого топлива с высоким содержанием серы. К сожалению, ЧССР занимает одно из первых мест в мире по общему количеству выбросов  $\text{SO}_2$  не только в расчете на душу населения, но и по абсолютным показателям [36, 37]. Предельно допустимая среднесуточная концентрация  $\text{SO}_2$  (0,15 мг/м $^3$ ), установленная стандартом ЧССР, является относительно жесткой, но это значение достаточно часто превышает, особенно в угледобывающем районе на северо-западе Богемии и в центре Праги. В сильно загрязненной атмосфере концентрация  $\text{SO}_2$  может достигать 1—5 мг/м $^3$ , что приводит к образованию зимой и в дождливую погоду смога, сходного с лондонским.

Для потенциометрического определения компонентов системы  $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$  используют косвенные методы с применением газового  $\text{SO}_2$ -зонда. При определении выбросов  $\text{SO}_2$  часто применяют пробоотбор по методике Уэста — Гэке, основанной на улавливании  $\text{SO}_2$  в виде комплекса  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ , образующегося при пропускании газа через раствор тетрахлормеркурата по реакции:



Комплекс  $\text{HgCl}_4^{2-}$  стабилизируют добавлением ЭДТА к поглощающему раствору, а добавка глицерина, по всей вероятности, ингибирует цепную реакцию окисления свободного  $\text{SO}_2$ . Полнота поглощения  $\text{SO}_2$  зависит от pH, значение которого поддерживают равным 6,9. Перед анализом для удаления нитрит-иона добавляют амидосульфоновую кислоту, а pH устанавливают равным  $\approx 1$  с помощью смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В таком растворе около 90% иона  $\text{SO}_3^{2-}$  находится в виде свободного  $\text{SO}_2$  [38]; и поэтому может быть определено с помощью газового  $\text{SO}_2$ -зонда. Для ионометрического определения иона  $\text{SO}_3^{2-}$  требуется гораздо меньше времени по сравнению со спектрофотометрическим методом, но на правильность результатов анализа влияют  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Метод был успешно применен, например, в работе [38] для определения  $\text{SO}_2$  в продуктах сжигания нефти с высоким содержанием серы.

При мониторинге  $\text{SO}_2$  в чистом воздухе, когда требуется определение его содержаний на микрограммовом уровне, можно рекомендовать метод пробоотбора, описанный Аксельродом и Хансеном [39]. Фильтр пропитывают раствором иона  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , а пробоотбор ведут более продолжительное время и при более высоких скоростях потока газа по сравнению с абсорбцией  $\text{SO}_2$  раствором.

Косвенные методы вполне реальны для определения сравнительно высоких содержаний  $\text{SO}_2$ . Например, сульфат-ион, образующийся при поглощении  $\text{SO}_2$  3%-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , может быть оттитрован стандартным раствором  $\text{Pb}^{2+}$  [40]. Можно также использовать реакцию восстановления иода диоксидом серы с определением образовавшегося иодид-иона с помощью  $\text{I}^-$ -ИСЭ. Поскольку количество иода не должно более чем в 10 раз превышать содержание иодид-иона, непрореагировавший иод иногда приходится удалять из раствора экстракцией  $\text{CCl}_4$ . Этот принцип был использован [41] для определения  $\text{SO}_2$  при содержаниях от 0,1 до 10 мг/м<sup>3</sup>. Прибор мониторинга на основе данной реакции удобен, например, для определения  $\text{SO}_2$  в сильно загрязненном воздухе или для контроля точности дозировки  $\text{SO}_2$  при дехлорировании сточных вод.

В пищевых продуктах, куда сульфиты добавляют в качестве консервантов, содержание «общего»  $\text{SO}_2$  определяют с помощью

газового  $\text{SO}_2$ -зонда после кратковременного контакта пробы со щелочным раствором, в котором разлагаются альдегиды и примеси иона  $\text{HSO}_3^-$ . Описанная операция исключается при определении «свободного»  $\text{SO}_2$  прямым измерением после подкисления пробы до  $\text{pH} \leq 0,7$  [42]. Данная методика пригодна для определения концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона, например, в винах, пиве, фруктовых соках и копченых мясных продуктах.

Интересный метод определения сульфит-иона предложен в работе [43], где оценивали концентрацию этого иона по скорости изменения потенциала  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ по мере осаждения  $\text{AgBr}$ , образовавшегося в результате реакции между ионами  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{BrO}_3^-$ . Метод позволяет определять сульфит-ион при концентрациях  $> 5 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

### 6.4.3. СУЛЬФАТ-ИОНЫ

Быстрое и селективное определение сульфат-ионов пока еще остается серьезной проблемой как в анализе объектов окружающей среды [44], так и в аналитической химии вообще. Сульфат-ионы могут быть оттитрованы в неводных средах (1,4-диоксан, ацетон или спирты) растворами ионов  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$ , а конечную точку титрования можно детектировать с помощью ИСЭ, селективных к ионам титранта.

Результаты титрования сульфат-ионов стандартным раствором  $\text{Pb}^{2+}$  подвержены помехам из-за окисления активной поверхности  $\text{Pb}^{2+}$ -ИСЭ кислородом, отдельными компонентами проб и добавляемых растворителей. Растворимость  $\text{PbSO}_4$  в диоксане минимальна, поэтому в его присутствии можно определять наименьшие концентрации сульфат-ионов. Однако следы пероксидов, образующихся при разложении диоксана, быстро окисляют поверхность электрода. Поэтому предложено [45] очищать предварительно диоксан последовательным добавлением  $\text{NaOH}$  и металлического  $\text{Na}$  с последующей перегонкой. Стабильность потенциала ИСЭ при использовании такого диоксана существенно возрастает, что позволяет проводить полуавтоматическое титрование сульфат-ионов при содержании  $> 10^{-4}$  моль/л в водно-диоксановых растворах [60% (об.) диоксана]. Однако при определении сульфат-ионов на миллиграммовом уровне необходимо длительно выдерживать ИСЭ в растворе пробы для стабилизации потенциала. Анионы, осаждаемые ионами  $\text{Pb}^{2+}$ , особенно  $\text{PO}_4^{3-}$ , вызывают положительную систематическую погрешность результатов определений.

Существуют ИСЭ на основе нейтральных переносчиков, чувствительные к  $\text{Ba}^{2+}$ . При титриметрическом определении сульфат-ионов [46] с такими ИСЭ мешают ионы некоторых достаточно распространенных металлов, например, ионы калия, к которым чувствителен электрод. При подкислении пробы хлоро-

водородной кислотой до  $\text{pH} \approx 2$  удается подавить мешающее влияние некоторых анионов, таких как  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Однако пока остается невыясненным, как влияют на титрование сложные процессы осаждения  $\text{BaSO}_4$ , известные, например, по данным гравиметрического определения сульфат-ионов.

Сульфат-ионы можно определять методом дифференциального (разностного) титрования в водах с низким содержанием минеральных веществ и в снеге, используя транзитный (переходной) отклик стеклянного  $\text{Na}^+$ -ИСЭ на  $\text{Ba}^{2+}$  [47]. Титрант добавляют с постоянной скоростью к раствору пробы, содержащему диоксан, и скорость изменения потенциала регистрируют как функцию объема ( $\Delta E/\Delta V$ ). Резкое изменение концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  в точке эквивалентности вызывает появление пика на регистрируемой кривой. Нижняя граница концентраций, которые еще поддаются титрованию, сильно зависит от ионной силы раствора пробы, и поэтому наиболее точные результаты часто получают при титровании более разбавленных растворов.

Описан [48] прибор для непрерывного определения сравнительно высоких содержаний сульфат-ионов (от 30 до 400 мг/л). В системе с двумя  $\text{Pb}^{2+}$ -ИСЭ оценивают уменьшение концентрации стандартного раствора  $\text{Pb}^{2+}$  после смешения его с раствором пробы.

#### 6.4.4. ОБЩАЯ СЕРА

В задачи мониторинга окружающей среды часто входит определение серы в топливе и летучей золе, поскольку до 30% серы, содержащейся в этих материалах, может, в отличие от аэрозолей, находиться в виде водонерастворимых форм. Определение серы в нефти с помощью газового  $\text{SO}_2$ -зонда описано выше. Предложена [49] методика определения серы в различных материалах, включая летучую золу, после восстановления всей серы в пробе до  $\text{H}_2\text{S}$  смесью иодоводородной кислоты, гипофосфита натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) и уксусной кислоты. Небольшое количество образующегося при этом  $\text{SO}_2$  ( $\approx 4\%$ ) восстанавливают в другом реакционном сосуде, подсоединенном последовательно к основному реактору. Сульфид-ион титруют раствором соли  $\text{Pb}^{2+}$  с использованием  $\text{Cd}^{2+}$ -ИСЭ для индикации конечной точки титрования, так как найдено, что именно этот ИСЭ более устойчив в сильнощелочной среде (1 М раствор  $\text{NaOH}$ ), чем  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ, а использование стандартных растворов  $\text{Pb}^{2+}$  обеспечивает наиболее точные результаты. Рекомендовано проводить градуировку  $\text{Cd}^{2+}$ -ИСЭ по растворам сульфат-ионов 3—4 раза подряд, пока не будут достигнуты воспроизводимые значения аналитического отклика. Результаты, полученные при ионометрическом титровании сульфид-ионов, иногда противоречивы (см. также



разд. 6.4.1), и для выяснения этой проблемы требуются сравнительные исследования с привлечением различных методов анализа.

## 6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО ХЛОРА И ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Дезинфекцию питьевых и сточных вод, а также воды плавательных бассейнов осуществляют путем хлорирования. Для определения остаточного хлора (т. е. не только  $\text{Cl}_2$ , но и  $\text{HOCl}$ -,  $\text{OCl}$ -, хлораминов, соединений брома) используют способность этих соединений к окислению иодид-иона. Уменьшение активности иодид-иона измеряют в буферном растворе  $\text{KI}$  с заданным значением  $\text{pH}$ . На этом принципе работает детектор для определения остаточного хлора (Orion 97-70), который включает платиновый редокс-электрод и  $\text{I}$ -ИСЭ, в результате чего получают типичный комбинированный электрод, работающий без внешнего электрода сравнения. Потенциал платинового электрода зависит только от соотношения концентрации  $[\text{I}_2]^{1/2}/[\text{I}^-]$ , а потенциал  $\text{I}$ -ИСЭ — только от  $[\text{I}^-]$ . Если оба электрода объединить в одной ячейке, то измеряемое изменение напряжения пропорционально только концентрации  $\text{I}_2$ , так как члены, содержащие  $[\text{I}^-]$  взаимно уничтожаются:

$$E = \underbrace{\left( E_{0(\text{I}_2/\text{I}^-)} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}^-]} \right)}_{\text{Pt-электрод}} - \underbrace{\left( E''_0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{I}^-] \right)}_{\text{I-ИСЭ}} = \\ = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{I}_2].$$

При анализе дискретных проб нернстовский (29,6 мВ при 25 °С) или супернернстовский угловой коэффициент градуировочного графика удалось получить для концентраций  $\text{Cl}_2 \geq 10^{-7}$  моль/л [15]. Ригдон и др. [50] использовали метод добавок с компьютерной обработкой результатов по Грану и показали, что нернстовский отклик сохраняется в интервале  $\geq 3,5$  млрд $^{-1}$   $\text{Cl}_2$ . При столь низких ( $\approx$  млрд $^{-1}$ ) содержаниях  $\text{Cl}_2$  атмосферный или поглощенный кислород может вызывать существенное завышение результатов анализа. Аналогичный эффект получается при использовании иодида, содержащего следы иода. При содержаниях  $\text{Cl}_2 < 3 \cdot 10^{-6}$  моль/л рекомендовано добавлять 1 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора  $\text{KI}$  на 100 мл раствора пробы [15]. С другой стороны, отрицательная систематическая погрешность может быть вызвана потерями иода, например за счет его улетучивания. Согласно данным [51], определение  $\text{Cl}_2$

возможно только для воды со значением БПК  $< 50$  мг/л, так как при более высоких значениях наблюдается дрейф потенциала, вероятно, в результате высвобождения свободного иода за счет реакции с органическими компонентами пробы. Несомненно, эта проблема типична для всех иодометрических методов. Авторы предпочитают определять  $1 \text{ млн}^{-1} \text{ Cl}_2$  потенциометрическим методом с обратным титрованием оксида фениларсина. При более высоких содержаниях оба метода дают сопоставимые результаты. Преимуществом ионометрии является легкость ее приспособляемости в широкой области варьирования условий измерения, при условии одновременного контроля температуры пробы. Если же, например, пренебречь разностью температур между растворами сравнения и растворами пробы в пределах  $10^\circ$ , относительная погрешность определения может достичь 20%. Поэтому предложено вносить поправки на разность температур с использованием эмпирического графика.

При непрерывном анализе, при котором иод отделяется от иодид-иона сразу же после смешения с пробой на графитовой или кадмиевой колонке, нернстовский отклик, по данным авторов анализатора (монитор 1770  $\text{Cl}_2$  Orion Research), может быть получен вплоть до содержаний  $\text{Cl}_2 \approx 3 \cdot 10^{-8}$  моль/л. Способ дозировки иодид-иона в этом приборе отличается от способа, используемого в приборе Orion SleD, в котором пробу пропускают через таблетку  $\text{PbI}_2$ . К сожалению, в известной нам литературе содержится мало информации о практической ценности этих приборов.

Иодометрическое определение общего содержания окислителей в атмосфере ( $\text{O}_3 + \text{ПАН}$ ) с использованием  $\text{I}^-$ -ИСЭ описано в работе [41], в которой удалось определять ионометрически потери иодид-иона, соответствующие содержанию  $\text{O}_3$  от 1 до  $100 \text{ мкг/м}^3$  с относительной погрешностью  $\approx 5\%$ . В работе [52] использовали гораздо более чувствительный монитор того же типа для непрерывного контроля изменения общего содержания окислителей в атмосфере (от 0,01 до  $0,16 \text{ млн}^{-1} \text{ O}_3$ ).

## 6.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что некоторые серийно выпускаемые ИСЭ вполне пригодны для определения катионов тяжелых металлов (например,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Cd}^{2+}$ ), их мало используют на практике за исключением, пожалуй, определения меди.  $\text{Pb}$ - и  $\text{Cd}$ -ИСЭ характеризуются низкой воспроизводимостью потенциала и применяются в основном как средство индикации конечной точки титрования. Серебро также сравнительно редко определяют с ИСЭ из-за быстрой и сильной адсорбции ионов  $\text{Ag}^+$  на поверхности электрода или восстановления соединений поверхности мембраны до металла. Общую концентрацию тя-

железных металлов гораздо чаще определяют методами ААС или ИВА. Поэтому можно ожидать, что ИСЭ найдут основное применение в speciation-анализе тяжелых металлов, т. е. для нахождения их в различных химических формах в растворах, поскольку ИСЭ реагируют на активность только определенного вида ионов.

В качестве примера подобного использования ИСЭ в химии окружающей среды можно привести работу [53], где использован Cu-ИСЭ. Токсичность меди по отношению к обитающим в воде организмам зависит от ее химической формы, и сведения о соотношении между различными формами металла представляет большой интерес. Авторы отделяли коллоидные частицы от раствора, измеряли его pH и активность ионов меди, а по значениям общей щелочности рассчитали концентрацию ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . На основании полученных результатов сделаны выводы о распределении ионов меди между различными анионами.

Общую концентрацию перечисленных металлов можно определять и косвенным методом. Например, токсичность ртути послужила основой для методики ее определения при содержаниях  $\geq 7 \cdot 10^{-10}$  моль/л путем оценки подавления активности фермента уреазы [54]. Аммиак, выделяющийся в результате ферментативной реакции, контролировали с помощью газового  $\text{NH}_3$ -зонда. Если ферментативная реакция протекает в реакторе, помещенном перед зондом, снижение количества выделяющегося  $\text{NH}_3$  пропорционально содержанию ртути в пробе, инжестируемой в поток стандартного раствора карбамида. Поскольку ионы  $\text{Hg}^{2+}$  прочно связаны с уреазой, то появляется возможность детектирования этим способом не только свободных ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , но и некоторых ее комплексов. За время между анализами отдельных проб карбамид в реакторе регенерируют растворами тиацетамида и ЭДТА. Такое определение ртути не отличается селективностью, так как определению мешают  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ . Изложенный принцип, вероятно, можно использовать и для разработки методик определения пестицидов, подавляющих активность холинэстеразы, поскольку холин-ИСЭ уже разработан и описан в литературе. Другим интересным примером ИСЭ данного типа является ферментный электрод, разработанный для мониторинга содержания нефти, сбрасываемой с судов в прибрежные воды [55].

## 6.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИДОВ И ЦИАНОГЕНОВ

Чрезвычайно высокая токсичность свободных  $\text{CN}^-$ -ионов и цианогенов не требует комментариев. Для непрерывного контроля  $\text{CN}^-$ -ионов в сточных водах (максимальная предельно допустимая концентрация от 0,05 до 0,1 мг/л) сконструированы анализаторы, например Orion 1206, с использованием ИСЭ. Ды-

мывыт газы в ряде производств также контролируют на содержание цианогенов.

Определение  $\text{CN}^-$ -ионов с помощью ИСЭ имеет ряд особенностей. Мембрана ИСЭ не содержит  $\text{CN}^-$ -ионов, а роль сенсора выполняют  $\text{I}^-$ -ИСЭ или, что более предпочтительно,  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ. Механизм формирования отклика таких электродов всегда связан с образованием комплексного иона  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , который либо добавляют в раствор специально, либо он образуется на поверхности электрода в результате растворения мембраны. Более того, такой ИСЭ чувствителен не только к свободным  $\text{CN}^-$ -ионам, но и к некоторым его комплексам с ионами металлов (например, с цинком), устойчивость которых ниже, чем у  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Важную роль играет кинетика разрушения комплекса в выбранной среде. При определении общего содержания цианидов очень прочные комплексы, например с ионами  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Co}$ , должны быть предварительно разрушены УФ-облучением в кварцевой трубке [56] или подкислением раствора с добавлением ЭДТА ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ).

В присутствии  $\text{CN}^-$ -ионов в концентрациях ниже  $10^{-2}$  моль/л на поверхности  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ образуется комплекс  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ :

$$\beta_{2, [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 2,7 \cdot 10^{20}.$$

При выполнении условия  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \gg [\text{Ag}^+]$  концентрацию комплекса в этом уравнении можно считать постоянной, и тогда активность  $\text{Ag}^+$  зависит от активности ионов  $\text{CN}^-$ . 10-Кратное изменение концентрации ионов  $\text{CN}^-$  в растворе приведет к 100-кратному изменению концентрации  $\text{Ag}^+$  и поэтому нернстовский наклон соответствует 118,3 мВ. Однако если в приэлектродном пространстве не строго соблюдаются условия для образования слоя Прандтля, точность определения ионов  $\text{CN}^-$  с помощью  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ значительно падает [57]. Поэтому к раствору пробы и добавляют комплекс  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  моль/л), как это было впервые предложено Франтом с сотр. [58]. В этом случае определения с  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ характеризуются более высокой чувствительностью и селективностью по сравнению с  $\text{I}^-$ -ИСЭ. Для  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ характерны также большее время жизни, и судя по всему, более низкий предел обнаружения [59]. Нижняя граница содержаний ионов  $\text{CN}^-$  определяется величиной добавки к пробе вместе с ионом  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  [ $\approx 1\%$ -й избыток иона  $\text{CN}^-$  необходим для обеспечения достаточной устойчивости комплекса  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ]. В простых по составу растворах обычно удается определить концентрацию  $\text{CN}^- \geq 5 \cdot 10^{-7}$  моль/л (0,01 мг/л) при  $\text{pH} \approx 11,5$ . Ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{I}^-$  не мешают определению даже при 1000-кратном их избытке. Серьезное мешающее влияние  $\text{S}^{2-}$ -ионов, по данным [59],

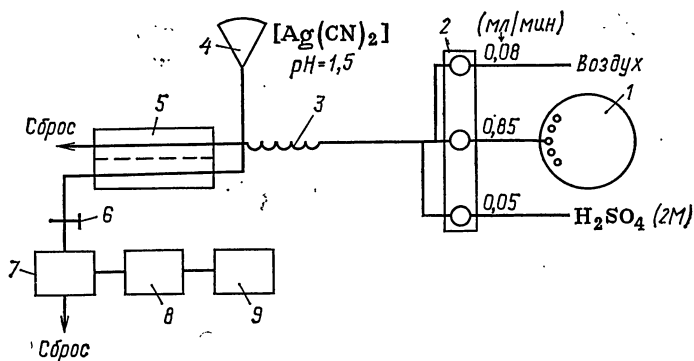


Рис. 6.1. Блок-схема анализатора цианидов:

1 — пробоотборник; 2 — насос-дозатор; 3 — смесительная спираль; 4 — резервуар для раствора  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ; 5 — газовый диффузор  $\text{HCN}$ ; 6 — прибор контроля скорости потока; 7 — детектор с ИСЭ; 8 — измерительный прибор; 9 — регистратор

можно устранить, добавляя  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , избыток которого в растворе не отражается на результатах анализа. При содержании ионов  $\text{CN}^- \approx 2 \cdot 10^{-6}$  моль/л такое отделение 1000-кратного избытка  $\text{S}^{2-}$ -ионов протекает без соосаждения цианидов. Аналогичного эффекта можно достичь, используя соли  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

Интересный анализатор для мониторинга ионов  $\text{CN}^-$  предложен Дарстом [60] (рис. 6.1). Подкисленную пробу прокачивают насосом через газовый диализатор, в котором раствор, содержащий ионы, отделен от индикаторного раствора  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  пористой гидрофобной фторопластовой мембраной. Условия диализа выбирают такими, чтобы перенос цианогена через мембрану в медленно протекающую среду происходил не только количественно, но и с концентрированием иона  $\text{CN}^-$ , поскольку подкисленный раствор пробы протекает быстрее. Прибор позволяет определять цианид-ион в концентрации от 30 до 400 мкг/л, а предел обнаружения (определяемый в данном случае как концентрация, соответствующая отклонению аналитического сигнала от фонового значения на 5 мВ) составляет  $\approx 0,5$  мкг/л. Анализатор, описанный в работе [61], сконструирован для детектирования ионов  $\text{CN}^-$  в речных и сточных водах при концентрациях, близких к максимально допускаемым значениям (обычно  $\approx 50$  мкг/л). Предел обнаружения для данного анализатора в  $\approx 5$  раз ниже при использовании  $2,5 \cdot 10^{-3}$  М индикаторного раствора  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Градуировку анализатора необходимо проводить через каждые 12 ч.

При определении цианогенов в сигаретном дыме газовую фазу очищают от твердых частиц, пропуская через аскаритовый фильтр. Содержание цианида определяют после добавления растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaOH}$  [62].

Описана [63] методика определения иона  $\text{CN}^-$  по скорости изменения потенциала  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ИСЭ, снабженного цианидпроницаемой мембраной (хронопотенциометрия с нулевым током). Цианоген диффундирует из подкисленного раствора пробы в раствор  $\text{AgNO}_3$ , залитый между поверхностями электрода и мембраны. Связывание  $\text{Ag}^+$  в комплексе  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  вызывает изменение потенциала электрода, пропорциональное уменьшению активности  $\text{Ag}^+$ . Пленку внутреннего электролита между электродом и мембраной следует менять после каждого измерения.

## 6.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДА И ФТОРИД-ИОНОВ

Фторид-ИСЭ на основе монокристалла  $\text{LaF}_3$  оказал огромное влияние на аналитическую химию фтора и по масштабам использования занимает, по-видимому, второе место (после рН-ИСЭ). Некоторые авторы считают эти электроды до некоторой степени аналогами, поскольку оба они дают отклик только на одновалентные гидрофильные ионы: стеклянный электрод чувствителен к  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , а фторид-ИСЭ — к  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$ . Поскольку последний электрод не чувствителен к  $\text{La}^{+3}$ , его действительно можно рассматривать как анион — чувствительный аналог рН-ИСЭ [64].

Мешающее влияние ионов  $\text{OH}^-$  при определяемых содержаниях ионов  $\text{F}^- > 10^{-7}$  моль/л можно подавить, просто поддерживая  $\text{pH} < 6$  (обычно между 5 и 6). При оптимальных условиях с помощью  $\text{F}^-$ -ИСЭ в воде можно определить  $\geq 2$  млрд $^{-1}$ , т. е. до  $10^{-7}$  моль/л иона  $\text{F}^-$ , однако при концентрациях  $< 10^{-6}$  моль/л стабилизация потенциала происходит медленно. Наиболее частой проблемой следует считать способ высвобождения  $\text{F}^-$ -иона из сравнительно устойчивых фторидных комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и особенно  $\text{Al}^{3+}$ . Эта задача успешно решается добавлением буферных растворов, содержащих реагенты-комплексанты, способные связывать указанные металлы в комплексы более прочные, чем соответствующие фторидные комплексы. При содержаниях  $\text{Al}^{3+} > 2$  мг/л для его маскировки обычно используют тирон [5].

Контроль состояния окружающей среды часто требует учета выбросов  $\text{HF}$  в атмосферу и определения ионов  $\text{F}^-$  в водных осадках. Установлено, что увеличение выбросов фторсодержащих соединений наблюдается чаще всего вблизи предприятий, производящих суперфосфат ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , а также  $\text{SO}_2$ ), алюминиевых заводов и предприятий, изготавливающих эмалированную посуду, где антропогенные выбросы фтора могут представлять серьезную опасность. В 1 м $^3$  воздуха обычно содержится от 0,01 до 2 мкг  $\text{HF}$ , в дождевой воде — до десятков микрограммов

HF на 1 л при колебаниях уровня концентраций HF от 1 до 1000 мкг/л.

Большое внимание сейчас уделяют мониторингу фторидных выбросов с помощью F<sup>-</sup>-ИСЭ. При этом для пробоотбора используют фильтры, пропитанные различными реагентами, например формиатом натрия. Сравнительно недавно научились различать соединения фтора, гомогенизированные в газовой фазе и связанные с твердыми частицами, для определения которых обычно используют автоматические анализаторы. Например, предложено [65] улавливать частицы на фильтре, пропитанном лимонной кислотой и нагретом до 80 °С. Частицы собирали на фильтре, а адсорбированный ион F<sup>-</sup> проникал сквозь фильтр и поглощался тонким слоем раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в абсорбере спирального типа. Через каждый час абсорбер промывали 5 мл раствора цитрата натрия, а слой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> восстанавливали раствором из специального резервуара. При скорости потока воздуха 25 л/мин можно определить среднечасовой уровень выбросов фтороводорода вплоть до 0,1 мкг/м<sup>3</sup>.

Значительно более высокие концентрации фтороводорода (от 9 до 75 мг/м<sup>3</sup>) определяли в воздухе, отобранном над электролизером в производстве алюминия [66]. Отходящий газ пропускают через буферный раствор реагента TISAB. Частицы с адсорбированными соединениями фтора собирают на бумажном фильтре с размером пор 2 мкм, помещенном перед абсорбером. Фильтр промывают водой и 1 М раствором NaOH, что обеспечивает определение криолита. Мак Леод и Крист [67], контролировавшие промышленные выбросы HF, сопоставили результаты ионометрического и спектрофотометрического (циркониевого) методов определения фтороводорода и нашли, что определение с F<sup>-</sup>-ИСЭ осуществляется в 10 раз быстрее.

Интересную методику полуколичественного определения очень низких содержаний ионов F<sup>-</sup> (<1 мкг/л) в дождевой воде, тумане и аэрозолях предложили Уорнер и Брессан [68]. По этой методике сопоставляют скорости изменения потенциала F<sup>-</sup>-ИСЭ, погруженного в раствор пробы и в стандартный (по ионам F<sup>-</sup>) раствор. По двум ближайшим по концентрациям фторид-иона стандартным растворам определяют область содержания фторид-ионов в пробе. Описана [69] контролируемая компьютером система для определения фторид- и хлорид-ионов и NH<sub>3</sub> в дождевой воде по методу добавок с обработкой результатов измерений по Грану. Эта система применена для промышленного контроля вод в Нидерландах и дает удовлетворительные по точности результаты даже на уровне нижней границы определяемых концентраций ионов F<sup>-</sup> (≈ 50 мкг/л).

С точки зрения охраны окружающей среды определение ионов F<sup>-</sup> в других типах вод не представляет существенного интереса. Вместе с тем, питьевую воду с целью профилактики

часто специально обогащают фтором по стоматологическим причинам, и поэтому F-ИСЭ представляется весьма удобным сенсором для контроля доз фторид-ионов, вводимых в воду [70].

## 6.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) сильно загрязняют окружающую среду, особенно природные воды, поскольку моющие средства (детергенты) широко используются в промышленности и в быту. Надежный мониторинг таких веществ затруднен из-за множества типов детергентов и широкой области подлежащих определению концентраций — от следов (например, в бытовых стоках) до десятков процентов в некоторых промышленных сточных водах, к тому же эти вещества часто входят в состав сложных матриц.

К классическим методам определения ПАВ относятся титриметрия и фотометрия, которые характеризуются продолжительностью определения, множеством источников мешающих влияний. Разработка потенциометрических электродов, селективных к катионным и анионным ПАВ (см., например, [71—77]), привела к созданию более быстрых и надежных методов контроля этих ПАВ. Потенциометрическое определение ПАВ подробно рассмотрено в обзоре [78].

Электроды, селективные к ионным ПАВ — это ИСЭ с жидкостной мембраной, содержащей комплексное соединение катионного или анионного ПАВ, нерастворимое в воде и обладающее свойствами жидкого ионообменника. Такие ИСЭ не селективны к отдельным видам ПАВ и способны различать только катионные и анионные ПАВ. Активным веществом в этих ИСЭ обычно является комплекс хлорида цетилбензилдиметиламмония с додецилсульфатом натрия или алкилбензолсульфонатом. Классические электроды с жидкой мембраной, выделенной на пористой подложке, недостаточно прочны и поэтому чаще всего используют поливинилхлоридные (ПВХ) мембраны, изготовленные по известной технологии (подробности см., например, в [78]). В пластифицированную мембрану необязательно добавлять электроактивное вещество, так как уже после двух — трех титрований пластификатор с достаточной полярностью насыщен ионными парами ПАВ в результате их экстракции из раствора пробы. Такие электроды обычно готовят в виде «покрытой проволочки» [79].

Эти электроды неудобны для прямых потенциометрических измерений, так как после достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) на градуировочных кривых появляются резкие переломы, абсолютное значение потенциала плохо воспроизводится вследствие комплексообразования ПАВ



с компонентами сложной матрицы, адсорбции ПАВ на мембране, а также высокого и нестабильного значения потенциала жидкостного соединения. По данным измерений с этими электродами действительно можно определить значение ККМ [80]. Поэтому электроды, селективные к ПАВ, используются для детектирования конечной точки титрования, когда описанные выше осложнения не играют существенной роли. Для определения катионных ПАВ в качестве титранта используют соответствующие анионные ПАВ или тетрафенилборат натрия и, наоборот, анионные ПАВ титруют растворами катионных ПАВ. В результате таких реакций образуются нерастворимые комплексы. По достижении конечной точки титрования избыток катионного (анионного) ПАВ заменяется на избыток ПАВ противоположного заряда, что сопровождается значительным ( $\geq 200$  мВ) скачком потенциала. Подобным образом контролируют содержание, например, алкилсульфатов, алкилсульфонатов, алкилсульфосукцинатов, различных мыл и смеси ПАВ (методики, см., например, в [81—85]).

Электроды с мембраной из ПВХ, содержащие тритолилфосфат или дибутилфталат в качестве пластификатора, дают хорошие результаты при титровании ПАВ и могут нормально функционировать в течение по меньшей мере двух месяцев. Типичные значения нижней границы определяемых содержаний и относительного стандартного отклонения при определении макросодержаний ПАВ составляют  $7 \cdot 10^{-7}$  моль/л и 0,015 соответственно. В присутствии высоких концентраций протеинов и жиров мембрана быстро разрушается из-за необратимой адсорбции этих веществ.

Что касается мониторинга ПАВ, то изучалось применение ИСЭ в проточных системах с использованием метода градиентного титрования. Этот метод дает точные результаты при анализе растворов, тогда как при определении ПАВ в твердых пробах, для которых наиболее трудоемкой операцией является растворение этих проб, удобными оказались методы автоматизированного титрования дискретных проб [78].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Veselý J., Štulík K.: *Advances in Potentiometry with Ion-Selective Electrodes*, in J. Zýka (ed.), *New Trends in Analytical Chemistry*, SNTL, Prague 1983 (in Czech).
2. *Anal. Chim. Acta* 114 (1980).
3. Růžička J., Hansen E. H.: *Flow-Injection Analysis*, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1981.
4. Bailey P. L.: *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Heyden, London 1976.
5. Veselý J., Weiss D., Štulík K.: *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, E. Horwood, Chichester 1978.
6. Baiulescu F., Cosofret V. V.: *Application of Ion-Selective Membrane Electrodes*, E. Horwood, Chichester 1978.

7. Freiser H. (ed.): *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Vols. 1 and 2, Plenum Press, New York 1978 and 1980.
8. Linch A. L.: *Health Lab. Sci.* 2, 182 (1977).
9. Thomas J. D. R.: *Ion-Selective Electrodes in Environmental and Toxicological Analysis*, in J. Albeiges (ed.), *Anal. Techniques in Environmental Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1980, p. 543.
10. Hesman H. B.: *Environ. Sci. Res.* 13, 103 (1979).
11. Eicken D.: *Gewasserschutz, Wasser, Abwasser* 39, 181 (1980).
12. Stulik K., Pacáková V.: *Continuous Measurement in Flowing Liquids*, in J. Zýka (ed.), *New Trends in Analytical Chemistry*, SNTL, Prague 1983.
13. Evans W. H., Partridge B. F.: *Analyst* 99, 367 (1974).
14. Růžicka J., Hansen E. H., Bisgaard P., Reymann E.: *Anal. Chim. Acta* 72, 215 (1974).
15. Midgley D.: *Ion-Selective Electrode Rev.* 3, 43 (1981).
16. Eagan M. L., Dubois L.: *Anal. Chim. Acta* 70, 157 (1974).
17. Ferm M.: *Atmos. Environ.* 13, 1385 (1979).
18. Dee L. A., Martens H. H., Merrill C. I., Nakamura J. T., Jaye F. C.: *Anal. Chem.* 45, 1477 (1973).
19. Driscoll J. N., Berger A. W., Becker J. H. e. a.: *J. APCA* 22, 119 (1972).
20. Kneebone B. M., Freiser H.: *Anal. Chem.* 45, 449 (1973).
21. Ferber B. I., Sharp F. A., Freedman R. W.: *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* 37, 1 (1976).
22. Nielsen H. J., Hansen E. H.: *Anal. Chim. Acta* 85, 1 (1976).
23. Senkár J., Petr J.: *Chem. Listy* 73, 1097 (1979).
24. Weiss D.: *Chem. Listy* 69, 202 (1975).
25. Simeonov V., Andreev G., Stoianov A.: *Fres. Z. Anal. Chem.* 297, 418 (1979).
26. Mertens J., Van den Winkel P., Massart D. L.: *Anal. Chem.* 47, 522 (1975).
27. Forney L. J., McCoy J. F.: *Analyst* 100, 157 (1975).
28. Hansen E. H., Růžicka J., Larsen N. R.: *Anal. Chim. Acta* 79, 1 (1975).
29. McKenzie J. R., Young P. N. W.: *Analyst* 100, 620 (1975).
30. Lowry J. H., Mancy K. H.: *Water Res.* 12, 471 (1978).
31. Gulens J.: *Ion-Selective Electrode Rev.* 2, 118 (1980).
32. Sekerka I., Lechner J. P.: *Anal. Chim. Acta* 93, 139 (1977).
33. Florence T. M., Farrar Y. J.: *Anal. Chim. Acta* 116, 175 (1980).
34. Ehman D. L.: *Anal. Chem.* 48, 918 (1976).
35. Kiba N., Furusawa M.: *Talanta* 23, 637 (1976).
36. Moldan B.: *Věst. Ustřed. Úst. Geol.* 56, 237 (1981).
37. Moldan B.: *Geochemistry of the Atmosphere*, Academia, Prague 1977.
38. Krueger J. A.: *Anal. Chem.* 46, 1338 (1974).
39. Axelrod H. D., Hansen S. G.: *Anal. Chem.* 47, 2460 (1975).
40. Young M., Driscoll J. N., Mahoney K.: *Anal. Chem.* 45, 283 (1973).
41. Mascini M., Muratori T.: *Anal. Chim. (Roma)* 65, 287 (1975).
42. Bailey P. L.: *J. Sci. Food Agr.* 26, 558 (1975).
43. Sekerka I., Lechner J. F.: *Anal. Chim. Acta* 99, 99 (1978).
44. Tanner R. L., Newman L.: *J. APCA* 26, 737 (1976).
45. Veselý J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 46, 368 (1981).
46. Jones D. L., Moody G. J., Thomas J. D. R.: *Analyst* 104, 973 (1979).
47. Veselý J.: *Anal. Lett.* 13, 543 (1980).
48. Trojanowicz M.: *Anal. Chim. Acta* 114, 293 (1980).
49. Chakraborti D., Adams F.: *Anal. Chim. Acta* 109, 307 (1979).
50. Rigdon L. P., Moody G. J., Frazer J. W.: *Anal. Chem.* 50, 465 (1978).
51. Jenkins R. L., Baird R. B.: *Anal. Lett.* 12, 125 (1979).
52. Trachtenberg A. F., Suffet I. H.: *J. APCA* 24, 836 (1974).
53. Stella R., Ganzerli-Valentini M. T.: *Anal. Chem.* 51, 2148 (1979).
54. Ögren L., Johansson G.: *Anal. Chim. Acta* 96, 1 (1978).
55. Cundell A. M., Findl E.: Reprt ER-013179 (1979), Bio Res. Inc., USA; *Chem. Abstr.* 91, 216495s (1979).
56. Sekerka I., Lechner J. F.: *Water Res.* 10, 479 (1976).

57. Veselý J., Jensen O. J., Nicolaisen B.: *Anal. Chim. Acta* 61, 1 (1978).
58. Frant M. S., Ross J. W., Riseman J. H.: *Anal. Chem.* 44, 2227 (1972).
59. Clysters H., Adams F., Verbeek F.: *Anal. Chim. Acta* 83, 27 (1976).
60. Durst R. A.: *Anal. Lett.* 10, 961 (1977).
61. Hofton M.: *Environ. Sci. Technol.* 10, 277 (1976).
62. Vicktoy D. G., Gunt G. L.: *Tobacco* 174, 50 (1972).
63. Sekerka I., Lechner J. F.: *Anal. Chim. Acta* 93, 129 (1977).
64. Veselý J.: *Electoanal. Chem.* 41, 134 (1973).
65. Mascini M.: *Anal. Chim. Acta* 85, 287 (1976).
66. Hraběczy-Páll A., Valló F., Tóth K., Pungor E.: *Hung. Sci. Instr.* 41, 55 (1977).
67. MacLeod K. E., Christ H. L.: *Anal. Chem.* 45, 1272 (1973).
68. Warner T. B., Bressan D. J.: *Anal. Chim. Acta* 63, 165 (1972).
69. Slanina J., Bakker F., Lautenbag C. e. a.: *Micrichim. Acta* 1978, 519.
70. Collis D. E., Digens A. A.: *Water Treat. Exam.* 18, 192 (1969).
71. Gavach G., Bertrand C.: *Anal. Chim. Acta* 55, 385 (1971).
72. Birch B. J., Clarke D. R.: *Anal. Chim. Acta* 61, 159 (1972).
73. Ishibashi N., Kohava H.: *Bunseki Kagaku* 21, 100 (1972).
74. Birch B. J., Clarke D. E.: *Anal. Chim. Acta* 67, 387 (1973).
75. Birch B. J., Clarke D. E.: *Anal. Chim. Acta* 69, 473 (1974).
76. Tanaka T., Hiroy K., Kawahara A.: *Anal. Lett.* 7, 173 (1974).
77. Fujinaga T., Okazaki S., Hara H.: *Chem. Lett.* 1201 (1978).
78. Birch B. J., Cockroft R. N.: *Ion-Selective Electrodes Reviews*, Vol. 3, p. 1. (1981).
79. Vyřas K.: Personal communication.
80. Smith V., Newbery J. E.: *Colloid Polymer. Sci.* 256, 494 (1978).
81. Ciocan N., Anghel D. F.: *Tenside* 13, 189 (1976).
82. Ciocan N., Anghel D. F.: *Anal. Lett.* 9, 705 (1976).
83. Ciocan N., Anghel D. F.: *Microchim. Acta* 1977, 639.
84. Ciocan N., Anghel D. F.: *Anal. Lett.* 10, 423 (1977).
85. Ciocan N., Anghel D. F.: *Z. Anal. Chem.* 290, 237 (1978).

---

## 7. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ

И. Фекса

### 7.1. ВВЕДЕНИЕ

На основе теории физики твердого тела и электрохимической теории границ раздела фаз создана новая группа сенсоров под общим названием «химические преобразователи» или «химически чувствительные полупроводниковые устройства» (ХЧПУ). Модели электрического двойного слоя были распространены на границы раздела между анализируемой средой и изолятором, диэлектриком или полупроводником. Эту группу сенсоров можно классифицировать по основному принципу их работы:

- 1) полупроводниковые газовые сенсоры оксидного типа;
- 2) ионселективные полевые транзисторы (ИСПТ) на основе структур «металл — оксид — полупроводник» (МОП);

3) химически чувствительные полевые транзисторы (ХЧПТ) типа МОП;

4) сенсоры, основанные на контактных явлениях на границе раздела между полупроводником и металлом или другим полупроводником, включая, например, детекторы на основе систем «металл — изолятор — полупроводник», диоды Шоттки типа  $\text{Pd—CdS}$  и т. д.

С момента открытия транзисторов постоянным объектом исследований стали причины повышенной чувствительности отдельных свойств полупроводников к присутствию в них следов примесей. После разработки полевых транзисторов главной проблемой, препятствующей их практическому использованию стала пассивация поверхности  $\text{SiO}_2$ . Распределение заряда по поверхности полупроводника обсуждено в основополагающей работе [1].

Высокую чувствительность поверхности полупроводников к внешним воздействиям можно использовать при создании новых видов сенсоров для мониторинга концентраций различных веществ [2, 35]. Однако основные физико-химические процессы, характеризующие изменение состояния поверхности полупроводника, пока установлены не полностью. Другая проблема — селективность и воспроизводимость параметров процессов, протекающих на границе раздела полупроводник — контролируемая среда.

Реальные полупроводники характеризуются различным состоянием поверхности, что проявляется в образовании поверхностного заряда. В зависимости от причин такие состояния можно разделить на «врожденные», присущие собственно полупроводникам, и обусловленные внешними причинами. К первым можно отнести ненасыщенность атомных связей поверхностных атомов и изначальные нарушения в периодичности расположения атомов в кристаллической решетке. Атомы, образующие последнюю плоскость решетки и имеющие ту же валентность, что и атомы в объеме полупроводника, ненасыщены по своим связям, так как в направлении, перпендикулярном поверхности, у них нет партнеров для взаимодействия. Эти дефекты учитываются в так называемой модели полос, в соответствии с которой поверхностные энергетические уровни отличаются от электронных уровней в регулярной решетке. Такие состояния поверхности названы состояниями Тамма (1932 г.) или Шокли (1939 г.) по имени первооткрывателей.

Обусловленные внешними факторами состояния поверхности вызываются посторонними атомами или молекулами, адсорбируемыми на поверхности полупроводника, и различными дефектами его поверхности, такими как вакансии, дислокации и т. д. Состав поверхности полупроводника чаще всего отличается от его объемного состава, например, потому, что на поверхности

имеется слой оксида или нитрида. Отдельные участки этих поверхностных слоев и адсорбированные газы являются переносчиками заряда, действующими так же, как и свободные переносчики тока в полупроводниках.

Использовать изменения состояния поверхности структур типа МОП для прямого измерения парциального давления адсорбированных газов не представляется возможным из-за недостаточной стабильности защитного оксидного слоя. Кроме того, свежеподготовленные и уже стабилизированные оксидные слои имеют различные поверхностные состояния. Результаты экспериментов позволили классифицировать состояния поверхностей на две основные группы [3]:

а) быстро достигаемые состояния поверхности, которые формируются в пределах  $10^{-8}$  с и зависят главным образом от предварительности обработки поверхности;

б) медленно достигаемые состояния поверхности, которые формируются в пределах  $10^{-3}$ — $10^3$  с и зависят в основном от среды, в которой находится полупроводник.

Общий поверхностный заряд является суммой зарядов, соответствующих зарядам быстро и медленно достигаемых состояний поверхности полупроводника. Соотношение между компонентами этой суммы зависит от физико-химического состояния отдельных участков поверхности, например от их химического состава и структуры, от технологии получения защитного слоя, а также от состава и парциального давления компонентов газовой среды, окружающей исследуемый полупроводник. Поскольку знак поверхностного заряда зависит от парциального давления активных компонентов этой среды, то должна существовать зависимость числа медленно достигаемых состояний на поверхности полупроводника от интенсивности процесса адсорбции. Это предположение подтверждается также отсутствием подобных состояний на образцах с поверхностью, содержащей атомы только одного вида, и на образцах, выдержанных в вакууме от  $10^{-7}$  до  $10^{-8}$  Па.

Для определения концентрации веществ прежде всего представляют интерес медленно достигаемые состояния на поверхности полупроводника. Согласно современным воззрениям электронной теории адсорбции, большая часть адсорбированных частиц (атомов или молекул) связана с полупроводниковой поверхностью силами, обусловленными слабой хемосорбцией [4].

На природу адсорбированного слоя и покрытия на полупроводнике влияет состав газовой среды и парциальные давления компонентов, а также характер поверхности. Электроны адсорбированных частиц взаимодействуют с электронами и дырками в кристаллической решетке, связь стабилизируется и адсорбированные частицы приобретают заряд, который мож-

но рассматривать как признак медленно достигнутого состояния поверхности.

Общее число поверхностных состояний, которые вносят вклад в формирование поверхностного заряда в условиях термодинамического равновесия, определяется также положением уровня Ферми в объеме полупроводника и характером его поверхности. Механизм хемосорбции на поверхности полупроводников обсужден в работе [5].

## 7.2. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕНСОРЫ ОКСИДНОГО ТИПА

Сенсоры этого типа образует большая группа оксидов переходных металлов, легированных соответствующими добавками, на поверхности которых протекают донорные или акцепторные реакции, вызывающие нарушения (искривления) энергетических линейных зон на поверхности [5—10].

Молекулы, хемосорбированные на поверхности полупроводника, могут создавать поверхностный заряд и, следовательно, влиять на свойства полупроводника. Изменения поверхностного заряда вызывают изменения проводимости полупроводника, которые легко можно измерить. Слабая хемосорбция, при которой частица связывается с кристаллической решеткой полупроводника без участия свободного электрона или дырки в решетке, используется как источник аналитического сигнала крайне редко, поскольку вклад такого процесса в изменение поверхностного состояния полупроводника относительно невелик и трудно поддается измерению.

Значительно больший интерес представляет сильная хемосорбция [4], при которой адсорбированная частица взаимодействует со свободным электроном ( $n$ -связь) или свободной дыркой ( $p$ -связь) в кристаллической решетке. Поэтому данный тип полупроводниковых сенсоров основан на увеличении числа врожденных и созданных извне состояний поверхности и образовании планарного заряда на поверхности полупроводника. Если электронейтральность полупроводника не нарушается, то в области, прилегающей к его поверхности, должен быть локализован противоположный по знаку пространственный заряд. В этой области возникают два заряда, вызывающие появление макроскопического электрического поля с высоким потенциалом, который вызывает искривление линейных энергетических полос на кристаллической поверхности. Если планарный заряд отрицателен, энергетические полосы искривлены вверх, если же он положителен — то вниз. В зависимости от направления искривления энергетической полосы концентрация переносчиков основного заряда увеличивается или уменьшается по сравнению с их концентрацией внутри кристалла.

По характеру сорбции компонентов газовых смесей на поверхности полупроводников все сенсоры данного типа можно разделить на две группы:

а) донорного типа; это полупроводники *n*-типа, на поверхности которых протекают донорно-электронные реакции, способствующие усилению полупроводниковых свойств системы; к таким сенсорам относятся, например,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CdO}$  и др.;

б) акцепторного типа; это полупроводники *p*-типа, используемые для детектирования газов с восстановительными свойствами; в эту группу сенсоров входят  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.

Некоторые основные типы полупроводниковых сенсоров представлены в табл. 7.1; там же перечислены добавки, применяемые для легирования [6]. Число статей и патентов, начиная с 1962 г., когда Сейяма и Като [7] опубликовали первую статью по данному вопросу, быстро увеличивается. Отдельные патенты используются различными фирмами-производителями, из которых наиболее известна Figaro Eng. Inc., Osaka (Taguchi Gas Sensor — TGS) [8]. Подсчитано, что производство сенсоров только в одной Японии в 1979 г. превысило 2 млн штук.

Полупроводниковые газовые сенсоры для автоминианализаторов, выпускаемые различными фирмами, различаются по компоновке составных частей, применяемым материалам, методам изготовления и электрическим свойствам. Спеченные оксиды ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) используются в большинстве сенсоров, чувствительность которых к различным газам и электрические свойства определяются легирующими добавками, режимами температурной обработки и т. д. Обычно тонкий слой полупроводника осаждают на неорганическую подложку (изолятор), который может иметь вид пластинки (платы), трубки, цилиндра, или же используют в виде гранул, прессуемых вместе с полупроводником.

Сенсоры во многих случаях снабжены нагревательным эле-

Таблица 7.1. Основные типы полупроводниковых сенсоров

| Сенсор                  | Легирующие добавки                           | Число патентов<br>(1972—1977 гг.) |
|-------------------------|--|-----------------------------------|
| $\text{SnO}_2$          | Sb, Al, Pd, Fe, Ni, Zn, Si, Ti, Zr, Th       | 61                                |
| $\text{ZnO}$            | Fe, Cr, Li, Al, B, Mn, Gd, Ti, Co, In, Mg, Y | 58                                |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Ni, Zn, Mg, Cr, Cu, Mn, Co, Sr, Ba, Li, Na   | 47                                |
| $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | Sn, Mn, Mg, Ti, Fe, Zn, Zr, Hf, Nb, Ta       | 17                                |
| $\text{BaTiO}_3$        | Ti, Rh, Pd, Sn, Pt                           | 9                                 |
| $\text{CoO}$            | Mg, Al, Sn, Li, Cu, Zn, Sb                   | 9                                 |
| $\text{MnO}_2$          | C, Ti, Co, Cu, Ag                            | 4                                 |

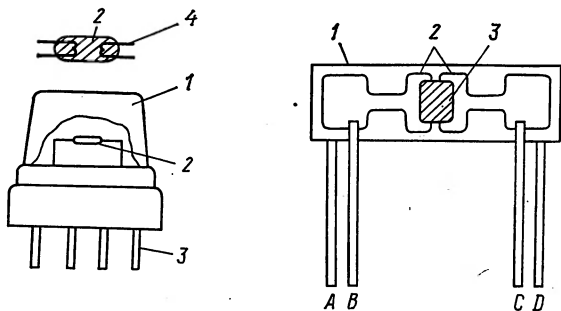


Рис. 7.1. Газовый сенсор Тагучи (TGS):

1 — защитная сетка из нержавеющей стали; 2 — полупроводниковый элемент; 3 — никелевые стержни (контакты); 4 — спираль нагревателя

Рис. 7.2. Планарный сенсор:

1 — подложка; 2 — электроды; 3 — чувствительный слой; A, B, C, D — токоподводы;

сенсоры во многих случаях снабжены нагревателем, позволяющим поддерживать температуру полупроводящего слоя в пределах между 30 и 300 °С. Такой элемент чаще всего состоит из платиновой или платино-иридиевой спирали, одновременно выполняющей функции электрода при измерениях проводимости. В этом случае другим электродом служит вторая аналогичная спираль. Таким образом, для большинства сенсоров нагревательная и измерительная цепи не разделены в пространстве. Расположение деталей в системе TGS показано на рис. 7.1; такие сенсоры капсульного типа используют особенно часто, поскольку их можно изготовить по технологии, схожей с технологией производства термисторов. Спираль для нагрева локализована внутри капсулы из смеси спеченных оксидов. Планарный сенсор представлен на рис. 7.2. В нем в качестве подложки используют кремниевую или керамическую пластину, на которую тонкий слой полупроводника может быть напылен в вакууме, осажден в плазменном или высокочастотном разряде, выделен с помощью электронного пучка, осажден химически, выращен путем эпитаксии, нанесен литографическим способом и т. д. [10]. Автоминиализатор метана, контролирующей концентрацию этого газа в воздухе, показан на рис. 7.3. Характеристические градуировочные кривые для различных газов, полученные с сенсорными системами Figaro 711 и 308, приведены на рис. 7.4. Транзиентная (переходная) характеристика, отвечающая изменению содержания монооксида углерода на 200 млн<sup>-1</sup> (рис. 7.5), получена с сенсорной системой Figaro 711.

В качестве связующих для смесей оксидов применяют множество веществ, в том числе органические соединения, каолины и глины. Влияние рабочих параметров (степень нагрева и из-



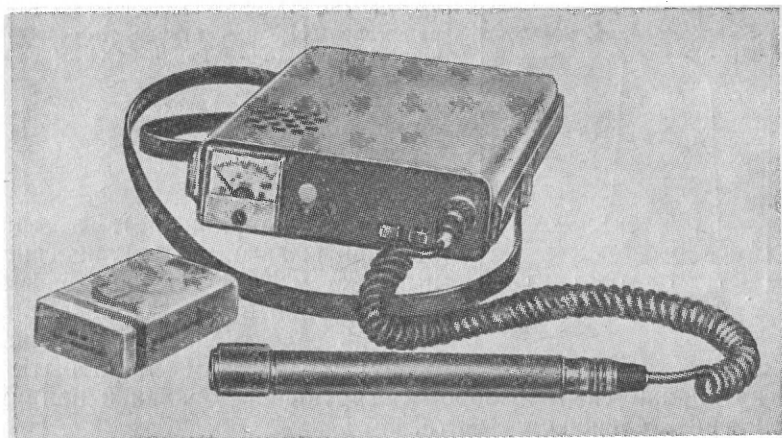


Рис. 7.3. Общий вид детектора метана

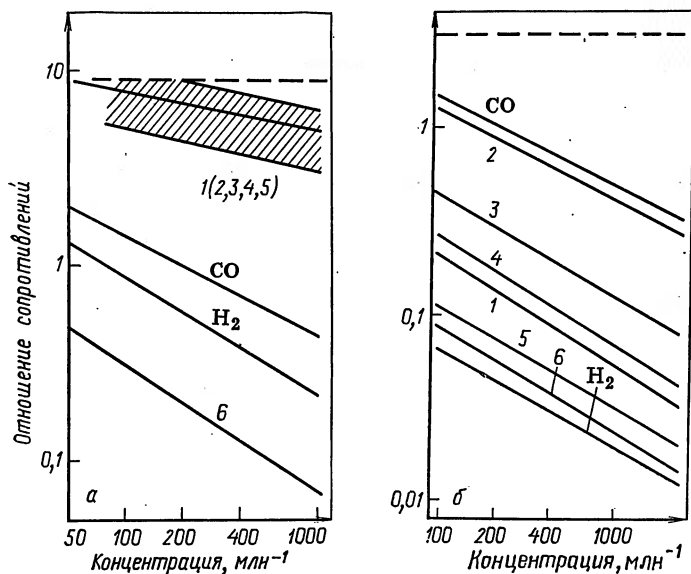


Рис. 7.4. Градуировочные кривые для сенсора Figaro 308 (а) и Figaro 711 (б) [8].

$R_{200}$  — сопротивление сенсора при 200 млн<sup>-1</sup> CO. Отношение сопротивления ( $R/R_{200}$ ) определяется отношением сопротивления сенсора в испытуемой среде к сопротивлению в стандартной среде, содержащей 200 млн<sup>-1</sup> CO. Пунктирная линия соответствует фону (воздух); 1 — изобутан; 2 — метан; 3 — этан; 4 — пропан; 5 — бутан; 6 — этанол

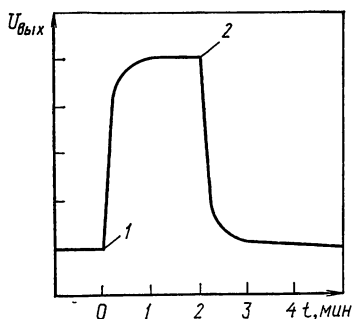


Рис. 7.5. Переходная характеристика сенсора типа 711 при ступенчатом изменении (1, 2) концентрации CO (от 0 до 200 млн<sup>-1</sup>):

$U_{\text{вых}}$  — напряжение на выходе

меряемое напряжение), а также различных газов на отклик сенсорных систем TGS детально рассмотрено в работе [9]. Определенный уровень селективности этих систем к различным газам может быть до-

стигнут правильным выбором легирующей добавки и напряжения нагревательного элемента.

Сенсоры данного типа являются полезными детектирующими средствами при утечке коксового и природного газа, паров органических соединений и селективного мониторинга микро-содержаний CO. В некоторых странах обязательность ввода таких сенсоров в сигнальные устройства на химических предприятиях и тепловых электростанциях предусматривается законом. На основе полупроводниковых сенсоров разработаны противопожарные сигнальные системы для защиты производства газов, газовых баллонов, хранилищ легковоспламеняющихся веществ, помещений, в которых изготовляют или используют лак, сушильных помещений и т. д.

Ряд компаний производит на продажу системы различных габаритов для защиты от пожаров жилых помещений и больших промышленных и торговых предприятий, в которых устанавливают сотни автоминианализаторов, работающих централизованно под контролем микрокомпьютера [11]. С помощью этих сенсоров можно также обнаружить присутствие алкоголя в организме автоводителей.

Общими ограничениями для сенсоров на основе спеченных полупроводниковых оксидов являются поликристаллическое строение оксидных образований, низкая селективность, значительный дрейф аналитического отклика и изменение чувствительности во времени. Эти недостатки могут быть существенно уменьшены за счет использования новых технологических процессов нанесения тонкопленочных покрытий [10, 12]. Научные исследования в данной области концентрируются сейчас на более глубоком понимании механизма взаимодействий газа с поверхностью полупроводников. Низкая селективность оксидных сенсоров перестает играть столь важную роль по мере того, как различные условия и стадии формирования сенсоров (в том числе выбор оптимальной легирующей добавки и температур-

ного режима), будут управляться микрокомпьютером, что позволит различать индивидуальные компоненты контролируемых газовых смесей.

### 7.3. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ ТИПА МОП—ИСПТ

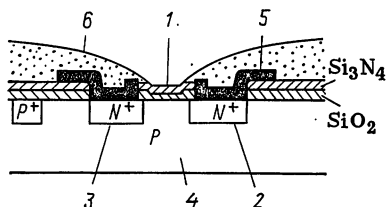
Выходные вольтамперные характеристики полевых транзисторов (ПТ) зависят от влияния приложенного к его затвору потенциала на проводимость канала между истоком и стоком. Затвор отделен от проводящего канала слоем изолятора ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). В зависимости от приложенного напряжения меняются концентрация переносчиков заряда и поверхностная энергия полупроводника. Соответственно, в зависимости от концентрации основных переносчиков заряда на поверхности формируются истощенные, обогащенные, накопленные и инверсионные слои изолятора. Транзисторы, обладающие близким к нулю напряжением на затворе, называют обогащенными, а транзисторы с открытым затвором — истощенными. Такие транзисторы можно использовать для создания ИСПТ или ХЧПТ. Вольтамперные характеристики затвора таких ПТ определяются слоем ионов или молекул газа, адсорбированных на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Схема ИСПТ показана на рис. 7.6.

Первый ИСПТ, описанный Бергвальдом [13], не имел электрода сравнения. При погружении в воду слой  $\text{SiO}_2$  гидратировался и формировался отклик сенсора на значение pH, приблизительно подчиняющийся уравнению Нернста. Сенсор такой конструкции оказался бесполезным для аналитических целей.

В ИСПТ существует поверхность раздела между слоем  $\text{SiO}_2$  и раствором электролита. С изменением состава раствора число ионов, адсорбированных на этой поверхности, также меняется и соответственно модулируется проводимость канала на противоположной стороне затвора. Значение индуцированного заряда зависит от пропускной способности и толщины слоя изолятора (в случае электролита от протяженности слоя Дебая) и ряда других параметров. Однако влияние адсорбированных ионов поддается количественному описанию и расчету. В последующих конструкциях сенсоров изменения на поверхности раздела

Рис. 7.6. Структура ионселективного полевого транзистора (ИСПТ):

1 — полупроницаемая мембрана; 2 — исток;  
3 — сток; 4 — субстрат; 5 — алюминиевый  
контакт; 6 — изолирующая оболочка



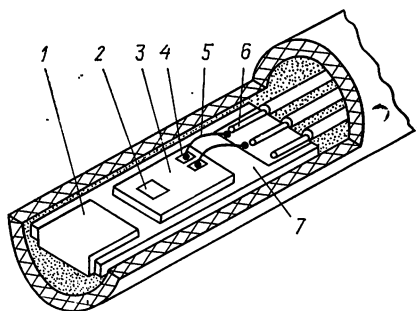


Рис. 7.7. Конструкция сенсорного устройства:

1 — хлоридсеребряный электрод сравнения; 2 — отверстие для ввода контролируемого раствора; 3 — микросхема ионселективного полевого транзистора; 4 — алюминиевый контакт; 5 — золотые токоподводы; 6 — провода; 7 — керамическая подложка

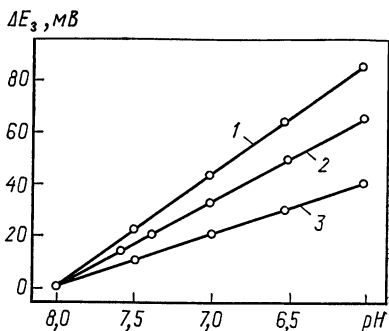


Рис. 7.8. Градуировочные кривые для различных поверхностей:

1 — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2 — SiO<sub>2</sub>+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 3 — SiO<sub>2</sub>

электролит — твердая фаза (SiO<sub>2</sub>) конвертировали в вариации числа переносчиков заряда в проводнике, что позволило косвенно контролировать состояние поверхности раздела. Именно такие сенсоры в настоящее время и представляют интерес для серийного производства.

Толщина активного оксидного слоя составляет  $\approx 200$  нм. Сенсор погружают в воду за несколько дней до применения (точно так же, как стеклянный электрод), чтобы гидратировался слой SiO<sub>2</sub>. Мосс, Яната и Джонсон [14] использовали селективно проницаемую мембрану, нанесенную на оксидный слой, что обеспечило проникновение к поверхности SiO<sub>2</sub> ионов только одного вида. Такой подход позволил, например, селективно определять ионы K<sup>+</sup> в сыворотке крови.

Несмотря на то, что механизм процессов на поверхности SiO<sub>2</sub> остается до конца не ясным [15], сенсоры данного типа применяют для определения таких ионов, как H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и т. д. При этом удается устранить некоторые недостатки ИСЭ (высокий импеданс, механическая хрупкость).

Дальнейшие разработки [16] привели к созданию сенсорной системы, включающей хлоридсодержащий электрод сравнения, а сам сенсор модифицировали таким образом, что в контакте с раствором могла находиться только поверхность SiO<sub>2</sub>.

Конструкция системы для рН-метрии приведена на рис. 7.7, из которого видно, что только часть системы с каналом проводимости затвора ПТ контактирует с раствором электрода и защищена изолирующим слоем SiO<sub>2</sub> или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Электрод сравнения (Ag/AgCl) также погружен в раствор. Прочие компоненты

системы и токоподводы изолированы от раствора, который проникает к электродам через специальные окошки в держателе электрода. Градуировочные кривые на рис. 7.8 соответствуют различным видам изоляторов, нанесенных на проводящий канал.

Если проводящий канал закрыть ионселективной мембраной, то получится сенсор, селективный к различным ионам, находящимся в контролируемом растворе. Градуировочные зависимости такого сенсора для ряда ионов и биомедицинских сред можно найти в монографии [15]. Размеры сенсорной системы на основе ИСПТ невелики (доли миллиметра), что делает ее чрезвычайно удобной для медицинских целей.

#### 7.4. ХИМИЧЕСКИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ ТИПА МОП—ХЧПТ

Принцип действия сенсоров этого типа схож с описанным в предыдущем разделе, но измерения проводят не в электролите, а в газе, в котором с помощью сенсора можно оценить парциальное давление определенного компонента. Например, полярные молекулы газа могут быть адсорбированы на поверхности  $\text{SiO}_2$  [17]. Увеличивая парциальное давление полярных соединений, находят максимумы на кривых проводимости, по которому делают соответствующие заключения. Полупроводниковой основой ХЧПТ служит кристаллический кремний, легированный бором (концентрация атомов  $N_a = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), с ориентацией плоскости (111). Толщина оксидного слоя системы ПТ составляет 50—100 нм. Транзистор подвергают воздействию различных веществ в изолированной кювете при нарастающем парциальном давлении этих веществ в газовой смеси. По мере сорбции полярных молекул проводимость канала затвора возрастает (типичная кривая показана на рис. 7.9). Исследование теплового эффекта адсорбции показало, что при адсорбции молекул  $\text{CHCl}_3$  диполи располагаются перпендикулярно к поверхности. Аналогичные зависимости получены для спиртов (метанол, этанол, изопропанол). Положение максимума с увеличением размера молекул спиртов смещается вправо.

Межфазная плоскость между оксидным слоем и газом включает поверхностные состояния (участки) с различными электрическими зарядами, значение которых зависит от энергии адсорбционных центров. Адсорбция спиртов на полупроводящих оксидах чаще всего уменьшает проводимость  $p$ -типа и увеличивает проводимость  $n$ -типа. При  $20^\circ\text{C}$  спирты вступают в связь с поверхностью полупроводника за счет слабой адсорбции, сочетающейся с возникновением водородной связи спиртов с поверхностными атомами кислорода и сильной хемосорбцией, приводящей к образованию алкоксидов [18].

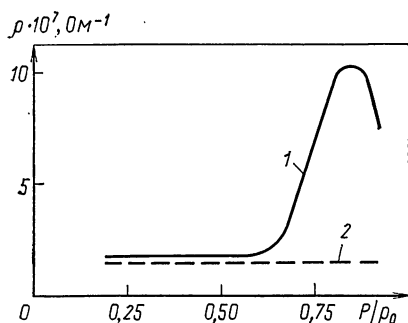


Рис. 7.9. Зависимость проводимости от парциального давления полярных и неполярных молекул:

1 —  $\text{CHCl}_3$ ; 2 —  $\text{CCl}_4$

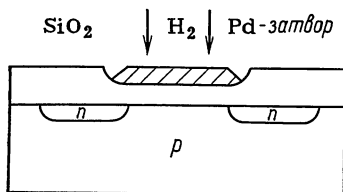
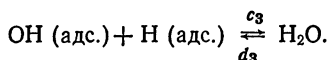
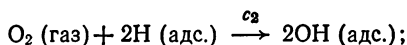
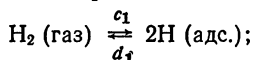


Рис. 7.10. Структура химически селективного полевого транзистора (ХСПТ) с палладиевым затвором

В тех случаях, когда органическое соединение предварительно осаждают на тонкий оксидный слой с проводящим транзисторным каналом, полученные ПТ-системы можно использовать для мониторинга газов и паров. Например,  $\beta$ -каротин меняет свою электрическую проводимость при адсорбции на его поверхности газов и паров некоторых веществ [19], образуя слабые донорно-акцепторные комплексы с рядом газов, что приводит к обратимым вариациям проводимости системы. Например, при адсорбции кислорода проводимость увеличивается на три порядка по сравнению со значением этого параметра в атмосфере азота. Обычно проводимость изменяется еще больше, вплоть до четырех порядков величины.

Хотя не все поверхностные изменения полностью обратимы, ряд свойств органических покрытий использован для разработки нового вида сенсоров на основе ПТ [20]. Во время адсорбции, скажем,  $\text{CO}$ , на поверхности  $\beta$ -каротина возникает комплекс, способный к передаче заряда, в результате чего проводимость и поляризация молекулы  $\beta$ -каротина меняются. Изменение заряда индуцирует проводимость в канале проводимости между истоком и стоком униполярного транзистора. Ток стока изменяется в зависимости от состояния и вида органической пленки с адсорбированным газом. Необходимо, чтобы слой органического вещества был одинаков во всех точках, поэтому для его нанесения можно использовать, например, сублимацию. Длина проводящего канала должна быть во много раз больше его ширины. Чувствительность сенсора возрастает с увеличением толщины органического слоя (в пределах не более 200 нм [20]). Активный слой может содержать ацетат целлюлозы,  $\text{N,N,N',N'}$ -тетрамethyl-*n*-фенилдиалин, тетрацианозтилен и различные органические полупроводники [21]. Заданного уровня селективности можно достичь с помощью селективнопроницаемых мембран.

Отдельную группу сенсоров составляют ПТ, затвор которых покрывают пленкой металла (Pd, Ag, Pt). Разработаны весьма совершенные водородные сенсорные системы [22, 23] на основе ПТ с палладиевым затвором. Палладиевые электроды легко проницаемы для водорода, проникающего в слой  $\text{SiO}_2$  и вызывающего утечку заряда на поверхности раздела  $\text{SiO}_2$ /металл. Изменение порогового напряжения пропорционально парциальному давлению водорода. Постоянная времени отклика зависит от температуры и составляет несколько секунд при  $150^\circ\text{C}$ ; следовательно, сенсорную систему необходимо нагреть свыше  $100^\circ\text{C}$ . Толщина оксидного слоя (рис. 7.10) между затвором и полупроводником составляет около 16 нм. Температура оказывает сильное влияние не только на постоянную времени отклика, но и на пороговое напряжение (0,8 мВ/град) и, следовательно, ее необходимо стабилизировать тем или иным путем, по возможности простым. Достигнутая максимальная чувствительность подобных сенсоров по водороду составляет  $7 \text{ мВ/млн}^{-1}$ . Такое напряжение легко регистрировать даже при помощи обычных операционных усилителей. Как следует из теоретических расчетов, пороговое напряжение двойного электрического слоя зависит от парциального давления водорода. Помимо этого, результирующая функциональная зависимость зависит также от химической реакции, протекающей на поверхности раздела Pd/ $\text{SiO}_2$  в присутствии кислорода:



Предполагается, что скорость диффузии водорода через тонкий слой палладия сопоставима с константой скорости химической реакции на поверхности раздела.

Схема простого анализатора для сигнализации о превышении допустимой концентрации водорода в атмосфере, показана на рис. 7.11. Модифицированный транзистор с палладиевым за-

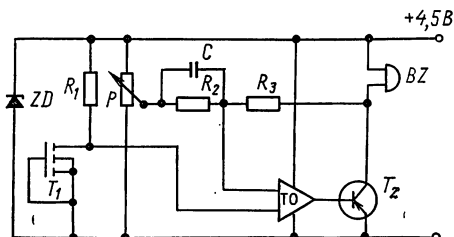


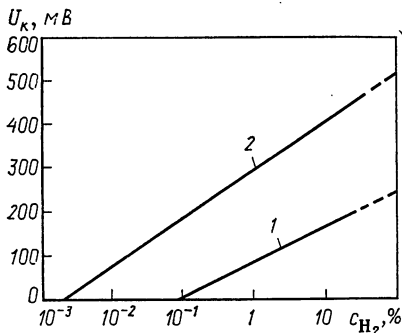
Рис. 7.11. Схема сигнализации для заданной концентрации водорода





Рис. 7.13. Зависимость контактного потенциала  $U_k$  от содержания водорода в воздухе при нормальном атмосферном давлении и температуре палладиевого электрода 120 °С.

Электродные пары; 1 — Pd/нержавеющая сталь; 2 — Pd/Zn



ния. Электрометр работает в режиме вольтметра; результаты измерений выводятся на вольтметр 6.

Разработано несколько методов для измерения контактного потенциала. Метод, предложенный Цисманом, удобен для контроля влияния среды на значение этого параметра. Метод основан на периодическом изменении расстояния между активным электродом и электродом сравнения, что приводит к варьированию емкости конденсатора, что, в свою очередь, вызывает переменный ток в электрической цепи и переменное напряжение на сопротивлении в этой цепи.

Хорошие по точности результаты получены [24] также при измерении парциального давления водорода при зафиксированном положении электродной системы. Поверхность активного Pd-электрода размещали против неактивного электрода из нержавеющей стали. Результаты измерений для этой системы иллюстрирует рис. 7.13.

Измерение концентрации водорода с помощью поверхности раздела Pd/CdS, обладающей свойствами диодного выпрямителя, впервые описано Стилем и Мак Ивером [25]. В действительности система оказалась просто чувствительным к водороду диодом Шоттки. Предполагается [23], что отношение токов ( $I$ ), протекающих через диод, пропорционально парциальному давлению водорода в соответствии с уравнением

$$I_1/I_2 = k_1 \exp\{k_2 [H_2 \text{ (газ)}]\}.$$

В соответствии с приведенной экспоненциальной зависимостью, преимуществом подобных детекторов является их низкий предел обнаружения (несколько  $\text{млн}^{-1}$ ) в области низких концентраций и пониженная чувствительность при более высоких содержаниях водорода. Результаты, аналогичные полученным для диода Pd/CdS, описаны для диода Pd/Si [2].

Применение органических полупроводников для определения концентрации газов и паров веществ представляется многообещающим. Такие детекторы состоят из двух органических полупроводников с различными типами проводимости. Контактующие слои образуют электрически нелинейную поверхность раздела, обладающую свойствами электрического выпрямителя.

Электрофизические свойства подобной структуры определяются процессами, протекающими в пограничном слое между двумя полупроводниками. Например, вольтамперная характеристика такого диода сильно изменяется с изменением концентрации адсорбированных газов всего на несколько  $\text{млн}^{-1}$  (Пат. ФРГ 18 05 624, 1973). К типичным органическим полупроводниковым системам, например, относятся пары феназин (*n*-тип) — флуоресцеин (или хлоразин-*n*-фенилендиамин) (*p*-типа), а также флуоресцеин — индиго.

## 7.6. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СЕНСОРОВ

Более 10 миллионов систем TGS на основе  $\text{SnO}_2$ , легированного различными примесями, выпущено промышленностью начиная с 1976 г. [8]. Большинство из них предназначено для детектирования газов, паров веществ и продуктов горения. Фирмы-производители рекомендуют эти сенсорные системы для детектирования и определения углеводов, спиртов, жиров, кетонов, продуктов нитрования аммиака,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и цианогенов. Пределы обнаружения перечисленных веществ часто оказываются ниже  $0,1 \text{ млн}^{-1}$ .

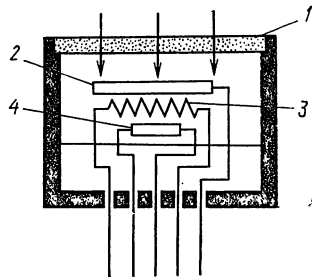
Градуировочные кривые стабильны в течение 2—3 недель, но сенсоры малоустойчивы к механическим загрязнениям. Флуктуации температуры и влажности вызывают значительные погрешности в результатах определений, которые, однако, можно компенсировать с помощью вспомогательных электрических контуров. Зависимости такого типа точно установлены для каждого типа сенсоров. Выбор цепи управления и обработки сигнала зависит от назначения сенсора.

Детекторы и средства непрерывного контроля (мониторы) компании SEMA [26] имеют в качестве сенсора тонкий чувствительный слой, нанесенный на кремниевую подложку, которая нагревается, как электрическое сопротивление, до рабочих температур  $\approx 60^\circ\text{C}$ . Сенсор защищен от пыли пористой металлической оболочкой. Фирма-изготовитель рекомендует свои сенсоры для детектирования более 200 видов газов и паров веществ.

Некоторые сенсоры обладают резко выраженной селективностью к конкретным газам, таким как  $\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ . Например, система модели 3900 может быть применена для детектирования метана в интервале содержаний 0—5% при наименьшем рабочем подинтервале от 0 до 3  $\text{млн}^{-1}$ . Сигнал прибора не зависит от содержания силиконов, хлорсодержащих углеводов, паров углеводов,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}$ . Годовой дрейф нулевой линии прибора составил  $\pm 5\%$  от длины шкалы. Прибор снабжен цифровым дисплеем; относительная погрешность определения метана  $\pm 5\%$ , а о превышении допустимого

Рис. 7.14. Функциональная схема детектора водорода:

1 — спеченный металлический фильтр; 2 — слой, чувствительный к  $H_2$ ; 3 — нагреватель; 4 — температурный сенсор



содержания метана в контролируемой среде прибор сигнализирует с помощью встроенных в него вспомогательных устройств.

Миниавтоанализатор модели 3908 разработан для детектирования  $H_2S$  на предприятиях химической промышленности, при плавке стали, в нефтяной и газовой промышленности, на газовых трубопроводах, при рафинировании масел и во многих других областях. Прибор имеет три градуированных диапазона: 0—2, 0—20 и 0—200 или 0—20, 0—200 и 0—2000  $млн^{-1}$   $H_2S$ . Положение начала отсчета регулируется автоматически, что весьма важно при работе на производственных линиях. Точность определений  $\pm 3\%$  всей длины шкалы при температурах от  $-5$  до  $+55^\circ C$ .

Полностью автоматизированным минианализатором фирмы SEMA является прибор INDUSTRY MODULE, в котором температурный режим, установка нуля и построение градуировочной кривой контролируется микропроцессором. Прибор работает в оптимальных условиях, которые можно перепрограммировать, например, при выборе шкалы измерений. Предел обнаружения колеблется от 1 до  $<0,01$   $млн^{-1}$  при постоянной времени в пределах 1—3 с. Анализатор рекомендован главным образом для мониторинга  $CO$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$  и  $SO_2$ , фторсодержащих углеводородов, тетраэтилсвинца, паров силиконов и около 250 других газов и паров. Комплект включает цифropечатающее устройство для обработки градуировочных данных и цветной дисплей.

Автоминианализатор  $H_2S$  модели 2150 (Drägerwerk A. G., Любек, ФРГ) [27] состоит из сенсора и блока обработки данных. Действие прибора основано на изменении проводимости полупроводника, нагретого до постоянной температуры, в присутствии  $H_2S$ . Конструкцию сенсорной системы иллюстрирует рис. 7.14. Поверхность сенсора отделена от контролируемой среды пористым металлическим фильтром. Отклик практически специфичен к  $H_2S$ , который можно определять с погрешностью  $<1$   $млн^{-1}$  в присутствии  $H_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  и  $CH_4$ . Меркаптаны до некоторой степени мешают определению, но сенсор реагирует на их присутствие с чувствительностью в 12 раз меньшей, чем на  $H_2S$ .

Постоянная времени зависит от определяемой концентрации и колеблется от 15 до 30 с. Прибор имеет две шкалы измерений — от 1 до 3 и от 0 до 100  $млн^{-1}$  (вторая шкала логарифми-

ческая). Прибор рекомендован для контроля масел, природного газа, бумаги и в ряде технологий химической промышленности. Анализатор снабжен сигнализирующими выходными каналами и взрывобезопасен. Температура контролируемой среды может меняться от  $-40$  до  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Сенсоры  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и их смеси) можно получить высокочастотным осаждением слоя  $\text{SnO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -субстрат [28]. Специальная пропитка осажденных слоев повышает их чувствительность к хемосорбированным  $\text{NO}_x$ . Зависимость сопротивления сенсора от концентрации  $\text{NO}_x$  в воздухе в пределах от 5 до 100  $\text{млн}^{-1}$  логарифмическая. Помехи со стороны других веществ весьма малы (допустимо присутствие 50  $\text{млн}^{-1}$   $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Сенсоры  $\text{CO}$  можно получить по прописям, приведенным в трех патентах (Пат. ФРГ 2831 394; 2831 400; 2832 828): осаждением слоя  $\text{SnO}_2$  путем совместного распыления  $\text{Sn}$ -мишени с небольшими добавками сурьмы или платины. Слой  $\text{SnO}_2$  можно также легировать платиновой чернью (Брит. пат. 1464 415; [29]). Помимо основного материала ( $\text{SnO}_2$ ) такие сенсоры содержат и  $\text{PdCl}_2$  [0,5—10% (масс.)] или  $\text{HAuCl}_4$  и платиновую чернь, образующуюся в слое в процессе спекания. Сенсоры функционируют при обычной температуре окружающей среды. При более высоких температурах чувствительность сенсора к  $\text{CO}$  уменьшается, а чувствительность к парциальному давлению паров воды резко падает. Например, при  $25^{\circ}\text{C}$  сопротивление сенсора уменьшается в 150 раз в присутствии 1000  $\text{млн}^{-1}$   $\text{CO}$ , тогда как при том же содержании водорода, углеводов, спиртов, кетонов и ароматических углеводов данный параметр уменьшается только в 1,6 раза.

\*       \*

\*

Полупроводниковые сенсоры в настоящее время являются объектом пристального внимания ученых и предметом чисто коммерческих интересов. Эти сенсоры используют для создания детекторов и сигнальных устройств для низких концентраций  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , коксового газа, пропана, многих углеводов, меркаптанов,  $\text{H}_2\text{S}$  и загрязнений атмосферы. Особенно перспективным следует считать их применение для контроля пределов безопасности на производстве и при охране окружающей среды. Технология получения сенсоров данного типа основана на методах, разработанных для производства полупроводников и, следовательно, такие сенсоры можно создать в широком масштабе без особых затруднений [30].

С конструкционной точки зрения подобные анализаторы аналогичны по простоте приборам, основанным на измерении теплопроводности и теплоты химических реакций, но более высокая

чувствительность возводит их в ранг высокоэффективных детекторов типа инфракрасных анализаторов, ионизационных детекторов и т. п. Современные научные разработки направлены главным образом к достижению долговременной стабильности электрических параметров и повышению селективности.

Исследование реакций, протекающих на различно легированных оксидах, показало, что зависимость проводимости последних от температуры в присутствии многих веществ имеет четко выраженный максимум. По этой причине проводится микрокомпьютерная обработка указанных зависимостей, полученных для большого числа способных к окислению участков поверхности полупроводников после соответствующего легирования. Совокупность откликов, полученных для этих участков, сможет, например, оценить распределение активных состояний в матрице на единичном участке поверхности кремния, а тогда появится возможность расчета содержаний компонентов анализируемой газовой смеси.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Many A., Goldstein Y., Grover N. B.: *Semiconductor Surface*, Amsterdam 1965.
2. Zemel J. N.: *Res. Develop.* 28, 38 (1977).
3. Marciniak M.: *MIS Type Semiconductor Components*, SNTL, Prague 1979 (in Czech).
4. Volkenshtein F. F.: *Fiziko-Khimiya Poverkhnosti Poluprovodnikov*, Nauka, Moscow 1973.
5. Fexa J., Valenta S.: *Scientific Papers, Institute of Chemical Technology, Materials Physics, Measuring Techniques*, P4, 91 (1980).
6. Takata M., Yanagida H.: *Yogyo Kyokai Shi* 87, 13 (1979).
7. Seiyama T., Kato F.: *Anal. Chem.* 34, 1502 (1962).
8. General Catalogue Figaro Gas Sensors, Figaro Engineering Inc., Japan, Osaka 1976.
9. Watson J., Tanner D.: *Rad. Elec. Eng.* 44, 2 (1974).
10. Siyama T., Fueki K., Shiokawy J., Suzuki S. (Eds.): *Chemical Sensors*, Elsevier, Amsterdam 1983.
11. Cerberus Elektronik (Gasmelde system), Männedorf, Switzerland, manufacturer's literature.
12. Nagasaka T., Nitta M., Kanefusa S. e. a.: *Nippon Daigaku Seisan Kogaku-bu Hokoku* 10, 145 (1977).
13. Bergveld P.: *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-19, 342 (1972).
14. Moss S. D., Janata J., Johnson C. C.: *Anal. Chem.* 47, 2238 (1975).
15. Cheung P. (Ed.): *Theory, Design and Biomedical Application of Solid State Chemical Sensors*. CRC Press, Boca Raton, Florida 1979.
16. Janata J., Moss S. D.: *Biomed. Eng.* 11, 241 (1975).
17. Thorstensen B., Fjeldly T. A., Johannesen J. S.: 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Vienna 1977.
18. Ponc V., Knor Z., Černý S.: *Adsorption on Solids*, SNTL, Prague 1968 (in Czech).
19. Rosenberg B., Misra T. N., Switzer R.: *Nature* 217, 423 (1968).
20. FRG Patent 24 07 110 (1975).
21. Rexer E.: *Organische Halbleiter*, Akademie Verlag, Berlin 1966.
22. Lundström I., Shivaraman M. S., Svenson C., Lundkvist L.: *Appl. Phys. Lett.* 26, 55 (1975).

23. Lundström I., Shivaraman M. S., Svensson C.: *J. Appl. Phys.* 46, 3876 (1975).
24. Fikec L.: *Elektrotech. Obzor* 3, 162 (1980).
25. Steele M. C., MacIver B. A.: *Appl. Phys. Lett.* 28, 687 (1976).
26. SEMA Electronics Ltd., Shewalton Rd., Irvine, Great Britain, manufacturer's literature.
27. Dräger-General Monitors Model 2150, Drägerwerk AG Lübeck, FRG, manufacturer's literature.
28. Shih-Chia Chang: *IEEE Trans. Electron. Devices ED-26*, 1875 (1979).
29. Patent Appl. FRG, 24 37 352 (1975).
30. Janata J., Huber J. R. (Eds.): *Solid State Chemical Sensors*, Academic Press, New York 1985.

---

## 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ И СРЕДСТВА КОНТРОЛЯ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

И. Теньгл

### 8.1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мировой промышленностью выпускается более 50 видов электрохимических детекторов и средств контроля самых различных видов загрязнений атмосферы и вод. К преимуществам этих средств контроля следует отнести высокую чувствительность, простоту конструкции управления, а следовательно и надежность в работе и низкую стоимость, что обуславливает одновременное применение большого числа приборов данного вида часто с образованием целой системы измерений. Электрохимические детекторы обладают малой энергоемкостью, поэтому на их базе можно создавать портативные легкие приборы и даже персональные датчики.

Загрязнения в атмосфере и водах контролируют автоматически. Мониторинг загрязнений атмосферы в этом плане выглядит несколько проще, поскольку содержания основных компонентов, грубо говоря, постоянны, концентрации отдельных загрязнений варьируют в неких известных интервалах, а наличие в воздухе этих загрязнений и мешающих их определению веществ до некоторой степени предсказуемо. (Последние можно устранить с помощью селективных фильтров и соответствующей обработкой проб перед анализом.)

Требования к точности и стабильности определений, их частоте и допустимой задержке получения аналитической информации неодинаковы. Для персональных и портативных средств контроля вполне достаточно, если аналитический сигнал сохра-

няют стабильность в течение 8 ч, а иногда и меньше. Однако для стационарных средств контроля непрерывного действия необходимо, чтобы относительная погрешность результатов измерения сохранялась на уровне  $\pm 2\%$  в течение месяца без дополнительного вмешательства оператора. Последнее условие выглядит жестким, но оно выполняется для ряда серийно выпускаемых анализаторов, благодаря использованию современных сенсоров, устройств пробоотбора и дозировки необходимых реагентов, а также благодаря включению в схемы средств автоматической градуировки и установки нуля (начала отсчета).

Когда отклик сенсора служит средством регулировки производственного процесса, задержка его появления должна быть в пределах нескольких секунд. Однако, когда концентрация выбросов и загрязнений непрерывно контролируется специальными станциями, достаточно периодически проводить измерения через каждые 5—10 мин, и поэтому увеличение задержки в получении информации не столь важно. На практике большинство автоматических средств контроля работает в непрерывном режиме, поскольку в этом случае пробоотбор, пробоподготовка, а следовательно и вся аппаратура выглядит много проще.

## 8.2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязнений в атмосфере крайне низки и определяются соответствующими стандартами данной страны и временем экспозиции (воздействия). Например, Стандарт ЧССР регламентирует среднюю допустимую концентрацию  $\text{SO}_2$  на уровне  $0,15 \text{ мг/м}^3$  в течение 24 ч и  $0,5 \text{ мг/м}^3$  для экспозиции 30 мин в указанном промежутке времени. Следовательно, для мониторинга загрязненности воздуха необходимо непрерывно определять содержания  $\text{SO}_2$  в пределах от  $0,01$  до  $10 \text{ млн}^{-1}$ . Нижней границе этого интервала содержаний  $\text{SO}_2$  соответствует  $1 \cdot 10^{-6}\%$  (об.) или  $4,46 \times 10^{-10} \text{ моль/л}^*$ . Столь низкие концентрации крайне трудно определить в лабораторных условиях даже с помощью наиболее чувствительных методов анализа, не говоря уже о полевых испытаниях в автоматическом непрерывном режиме.

---

\* Пересчет концентраций (при нормальных условиях:  $0^\circ\text{C}$ ;  $0,101325 \text{ МПа}$ , т. е.  $760 \text{ мм рт. ст.}$ ):

$100\% \text{ газа} = 4,46 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$1\% \text{ газа} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ млн}^{-1} = 4,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}\% \text{ газа} = 1 \text{ млн}^{-1} = 4,46 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$ ;

$1 \text{ млн}^{-1} \text{ SO}_2 = 2,86 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$  или  $2,60 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2 (25^\circ\text{C})$ ;  $1 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2 = 0,35 \text{ млн}^{-1} \text{ SO}_2$

Обычно электроаналитические методы позволяют легко определять концентрации веществ  $\geq 10^{-5}$  моль/л. Следовательно, исходя из требований ПДК, определяемые загрязнения необходимо предварительно концентрировать, чтобы получить их надежно определяемые концентрации в контролируемом растворе, например при простом растворении загрязнения в электролите, с использованием для оценки закона Генри или при химической реакции определяемого соединения с иодом при высоком соотношении скоростей потоков воздуха и электролита (от  $10^3$  до  $10^4:1$ ), направленных навстречу друг другу. В аналитических методах периодического действия предварительного концентрирования можно достичь простой адсорбцией загрязнения на фильтре с последующим удалением определяемого вещества с фильтра нагреванием. Методы пробоподготовки различны и для каждого конкретного детектора обычно детально описаны.

Собственно детектор может базироваться на принципах потенциометрии, вольтамперометрии, кулонометрии или, чаще всего, на комбинации нескольких перечисленных методов. При анализе атмосферы в пробах всегда присутствует кислород, оказывающий мешающее влияние на результаты измерений в катодной области потенциалов. Кислород можно удалить, но это удлиняет продолжительность анализа. Таким образом, для определений следует пользоваться анодной областью потенциалов, где отсутствует влияние кислорода; при этом дополнительным преимуществом становится предотвращение катодного восстановления и осаждения металлических примесей на электроде, приводящих к его пассивации. В подобных случаях можно пользоваться реактивами обычной степени чистоты, не опасаясь отравления электрода, и проводить продолжительные вольтамперометрические или кулонометрические определения с твердыми электродами без обновления их поверхности. Последнее становится возможным благодаря тому, что при определении наиболее распространенных газовых загрязнений ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ ) продукты их анодного окисления растворимы в электролитах.

Несомненным достоинством является способность определяемого загрязнения непосредственно окисляться или восстанавливаться на электродной поверхности, когда вполне достаточно тем или иным способом создать контакт между электролитом с растворенным загрязнением и рабочим электродом. К сожалению, такие прямые определения осуществимы при относительно высоких (десятки  $\text{млн}^{-1}$ ) содержаниях определяемого вещества, когда аналитический сигнал превосходит или, по крайней мере, сопоставим с уровнем шумов. Следовательно, практически невозможно добиться заметного повышения чувствительности простым увеличением площади поверхности электрода, так как при этом отношение сигнал/шум остается



приблизительно постоянным. По этой причине даже электроактивные загрязнения приходится сначала концентрировать с помощью предшествующей химической реакции, чаще всего с иодом и бромом. В этом случае селективность несколько ухудшается, поскольку отпадает возможность влиять на нее выбором электродного потенциала. Этот недостаток можно обойти с помощью селективной фильтрации или специальной пробоподготовки.

### 8.3. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СРЕДСТВ НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ (МОНИТОРОВ)

Мониторы — это приборы для определения концентрации данного вещества в течение длительного времени в полностью автоматическом режиме, начиная от пробоотбора и кончая обработкой и выдачей результатов. Основным компонентом монитора является сенсор (иногда этим термином называют весь анализатор), который реагирует на концентрацию определяемого вещества.

Мониторы обычно состоят из четырех функциональных частей, осуществляющих а) пробоотбор и пробоподготовку, б) анализ пробы, в) градуировку и установку нуля, г) обработку полученных данных. Предложенная классификация условна; часто одна функциональная часть осуществляет большее число операций; например, устройство для градуировки и установки нуля проводит также предварительную обработку пробы, а часть, предназначенная для обработки данных, одновременно корректирует флуктуации температуры и скорости потока пробы. В этой главе основное внимание уделено сенсорам, т. е. аналитической части монитора.

Большое внимание в наши дни уделяется обработке данных. Результаты измерений в графической форме сегодня используют только для визуального контроля, а обычно измеренные значения немедленно обрабатываются микрокомпьютером, переводящим их в требуемые единицы измерений, и усредняются. Результаты хранятся в памяти компьютера или телеметрически передаются непосредственно в измерительный центр. Микрокомпьютер одновременно корректирует показания сенсора в соответствии с результатами градуировки и установленным началом отсчета.

### 8.4. ПРОБООТБОР И ОБРАБОТКА ПРОБ

В большинстве случаев стадия пробоотбора оказывает решающее влияние на точность и надежность всего определения. При определении следов загрязнений существует множество проблем, которые не имеют важности (а если и имеют, то небольшую) для определения более высоких концентраций.

Прежде всего необходимо предотвратить потери определяемого вещества, которые происходят, например, за счет сорбции на стенках подводящей воздух трубки [1] или на фильтрах, благодаря конденсации или химической реакции, что ограничивает применение в воздуховодах многих пластиков. Подводящая к монитору воздух трубка должна быть по возможности короткой и нагретой совместно с фильтрами выше точки росы. По этим причинам расходомер и насос обычно располагают в мониторе после сенсора с целью предотвратить потери определяемого компонента. Вещества, мешающие проведению определений, удаляют с помощью селективных фильтров с активным веществом, нанесенным на стеклянную вату или другие подложки с большой площадью поверхности.

Сведения о конструкции и химическом составе фильтров в серийных анализаторах весьма ограничены и противоречивы, из-за чего здесь будут приведены только некоторые из литературных данных. Электронеактивный NO окисляют до активного  $\text{NO}_2$  с помощью смеси  $\text{MnO}_2 + \text{KHSO}_4$  [2], кристаллов  $\text{CrO}_3$  [3, 4],  $\text{MnO}_2$  [5] и озона [6—8]. Чистый воздух пропускают вокруг УФ-ламп, где он обогащается озоном, и затем смешивают с контролируемым воздухом, в котором NO количественно окисляется до  $\text{NO}_2$ . Реакцию окисления также используют для удаления  $\text{NO}_x$  с селективным улавливанием образовавшегося  $\text{NO}_2$  в трубках, заполненных триэтаноломином [6, 9—11], диэтаноломином [5] или ацетатом натрия. Диоксид азота с  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и парами воды улавливают последовательно установленными фильтрами, содержащими активированный древесный уголь и смеси NaOH и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с силикагелем. В работе [6] описана каталитическая конверсия  $\text{NO}_2$  в NO. Диоксид азота улавливают на химических фильтрах, обычно представляющих собой пемзу, покрытую смесью  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KHSO}_4$  [12] или  $\text{NaHCO}_3$  [13]. Диоксид серы с парами воды также отделяют на асбестовой вате, пропитанной NaOH. Сероводород отделяют на серебряных волокнах, нагретых до  $150^\circ\text{C}$  [14]. Эффективность селективных фильтров обсуждается в работе [15]. Озон, который мешает определению  $\text{SO}_2$ , удаляют, используя кристаллы  $\text{FeSO}_4$ . Моноксид углерода и углеводороды каталитически окисляют на гопкалите (смесь оксидов меди и марганца на инертной подложке).

При получении чистого воздуха, необходимого для установки нуля или приготовления градуировочных смесей, необходимо удалять все мешающие определению компоненты. Для этого фильтры устанавливают обычно в следующем порядке: воздушный насос, фильтр для пыли, генератор озона (окисление  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ ), активированный уголь (сорбция  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), натронная известь ( $\text{CO}_2$ ), силикагель ( $\text{H}_2\text{O}$ ), регулятор скорости потока и расходомер. Если это необходимо, перед силикагелем

устанавливают фильтры с гопкалитом и серебряным волокном. Получение чистого воздуха методом каталитического окисления описано в работе [16].

Очищенный поглотительный раствор или основной применяемый в анализаторе электролит получают непрерывной регенерацией отработанного электролита, циркулирующего через систему очистки. В качестве средств очистки используют активированный уголь или нейлоновое волокно (очищенное от иода), или прибегают к электролизу [17]. Испарившуюся воду пополняют из специального резервуара. В автоматическом мониторе  $\text{SO}_2$  фирмы Philips потери воды с газом через выходное отверстие прибора предотвращают путем конденсации паров воды в холодильнике, работающем по принципу Пельтье.

Расходомеры и насосы для воздуха и электролита также входят в систему пробоотбора. Циркуляцию растворов осуществляют с помощью рукавного или простого перистальтического насоса.

Проблемы дозирования и анализа реагентов и воздуха, а также приготовления смесей для градуировки и установки нуля часто недооцениваются. Однако, как хорошо известно из практики, долговременная надежность многих мониторов в меньшей степени зависит от решения электрохимических проблем, чем от совершенства дополнительных устройств.

## 8.5. ГРАДУИРОВКА И РЕГУЛИРОВКА НАЧАЛА ОТСЧЕТА (НУЛЯ)

Большинство серийных мониторов снабжены автоматическими устройствами для градуировки и установки нуля. При ручном режиме управления оператор регулирует скорость газового потока и другие параметры на заданном уровне и впускает в систему чистый газ. Затем в анализатор вводят градуировочную смесь и корректируют сигнал по результатам градуировки. Одновременно оператор подбирает режим работы дополнительных устройств. В автоматическом режиме вся перечисленная выше процедура выполняется без участия оператора за заданный промежуток времени. Установку нуля и градуировку по единичной концентрации определяемого вещества обычно проводят ежедневно. Скорость газового потока, температуру, электродный потенциал и другие параметры задают аналогичным образом. Сигнал сенсора корректируется микропроцессором в зависимости от получаемых значений отклика. Методы градуировки и проведения мониторинга изложены в нескольких монографиях [18—21], а способы приготовления градуировочных смесей для области микроконцентраций определяемых веществ описаны в работе [22].

## 8.6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Химически инертные газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), не реагирующие с материалом стенок сосудов и не адсорбирующиеся на них, можно хранить высококонцентрированными (десятки  $\text{млн}^{-1}$ ) в резервуарах под давлением. Градуировочные смеси, содержащие  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в концентрациях ниже  $1 \text{ млн}^{-1}$ , не подлежат хранению более трех месяцев [23]. Резервуары под давлением и клапаны изготавливают из нержавеющей стали или покрывают тефлоном. Оксиды азота хранят в алюминиевых резервуарах.

Однако в подавляющем большинстве случаев градуировочные смеси не подлежат хранению и их готовят *in situ* разбавлением. Для дозирования определяемого компонента часто применяют проникаемые трубки [24—28], в которых диффузия паров ожиженного газа осуществляется через пленку пластика (сополимер фторэтилена с пропиленом или тефлон) в поток чистого воздуха (рис. 8.1). Скорость проникновения паров зависит от поверхности и толщины пластиковых стенок трубки, относительной молекулярной массы газа и температуры. Данным способом можно приготовить смеси, содержащие от 0,1 до  $10 \text{ млн}^{-1}$  определяемого вещества с точностью  $\pm 2\%$ , при поддержании постоянства температуры в пределах  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Для получения более разбавленных смесей ( $< 0,005 \text{ млн}^{-1}$ ) применяют проникаемые диски с уменьшенной диффузионной поверхностью.

Устройства, в которых используются проникаемые элементы, удобны для дозирования газов с критическими температурами выше  $25^\circ\text{C}$ , т. е. для  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$ . Однако налажено производство проникаемых трубок и для пропана, *n*-бутана, хлора и метилмеркаптана.

Диффузионные устройства действуют аналогично проникаемым элементам, но в них градуировочное вещество диффундирует через стеклянный капилляр, отделяющий резервуар, в котором хранится сжиженное градуировочное вещество, в трубку, по которой протекает чистый воздух. Этим

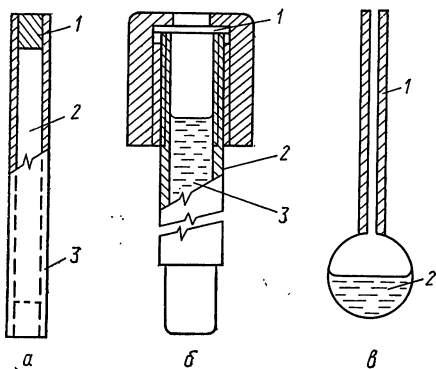


Рис. 8.1. Аппаратура для приготовления градуировочных газовых смесей:

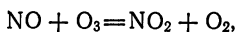
а — газопроницаемая трубка (1 — пробка; 2 — градуировочная жидкость; 3 — пластиковая трубка); б — газопроницаемый диск (1 — диск; 2 — металлическая трубка; 3 — градуировочная жидкость); в — диффузионное устройство (1 — стеклянный капилляр; 2 — градуировочная жидкость)

способом можно приготовить даже смеси, содержащие от 0,1 до 100 млн<sup>-1</sup> веществ, имеющих низкое давление паров при нормальной температуре [29—33]. Постоянное давление паров химических реагентов поддерживают с помощью забуферивания растворов [34].

Многие вещества можно получить электролизом [35, 36], при котором выделяемые количества определяются законом Фарадея и их можно варьировать в широких пределах, изменяя силу тока. Водород и кислород чаще всего получают именно электрохимически, но этот способ можно использовать и для получения O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> и т. д.

Для получения низких концентраций озона в воздухе используют УФ-лампу с подвижным экраном, позволяющим изменять в широком интервале концентрацию образующегося озона. Получаемые по этой методике содержания озона отличаются высокой воспроизводимостью, поэтому УФ-лампу используют как средство вторичной стандартизации при градуировке анализаторов O<sub>3</sub>, NO и NO<sub>2</sub>.

Для двух последних газов используют протекающую быстро и количественно реакцию



называемую «титрованием в газовой фазе» [37]. При добавлении в NO-содержащую смесь заданного количества O<sub>3</sub> израсходованное количество O<sub>3</sub> будет эквивалентно вступившему в реакцию количеству NO или образовавшемуся количеству NO<sub>2</sub> [7, 8, 38]. Эта реакция нашла применение во многих серийных мониторах.

## 8.7. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ АБСОРБЦИЯ

Классический вариант, по которому газ пропускают через раствор реагента, нашел применение главным образом в кулонометрических анализаторах [39—41]; при этом кинетическую энергию газа используют для создания конвекции раствора вблизи электрода и циркуляции электролита. В качестве реагентов в растворах чаще всего используют галогены (I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) или галогениды (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>). Контактную поверхность между газом и раствором увеличивают с помощью абсорберов, работающих по принципу рукавного насоса, что одновременно обеспечивает циркуляцию раствора [42, 43], или пропусканием раствора вдоль электродной поверхности [44]. В мониторе Шульце [45] раствор реагента разбрызгивают потоком воздуха внутри реакционной сферы, откуда он стекает по стенкам на индикаторный электрод.

Высокой эффективности процесса можно достичь при помощи электродов, покрытых пленкой электролита, а также пористых электродов. Определяемый газ быстро диффундирует через

пленку электролита к поверхности электрода, где подвергается электрохимической реакции. В этом случае существенно повышается чувствительность даже в отсутствие предварительного концентрирования вещества раствором реагента (см. ниже).

## 8.8. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕРЕНИЯ

В непрерывных измерениях используют потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические и другие родственные им методы. Весьма распространены титраторы непрерывного действия с кулонометрическим генерированием реагента и потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Вообще серийно выпускаемые мониторы трудно расклассифицировать, так как в них часто скомбинированы несколько методов анализа, а конструкции сенсоров существенно отличаются от описанных в классической литературе.

### 8.8.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Этот метод используют для измерения редокс-потенциалов (платиновые электроды), pH (стеклянные электроды) и для определения различных веществ (ИСЭ). Согласно уравнению Нернста, электродный потенциал является логарифмической функцией активности определяемого вещества:

$$E = E_0 + (RT/zF) \ln a_i = E_0 + (59/z) \lg a_i,$$

где  $E_0$  — стандартный потенциал потенциалопределяющей системы;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $z$  — число передаваемых электронов;  $F$  — постоянная Фарадея (в правой части уравнения дано значение  $RT/F$  в милливольты при 25 °C). Для разбавленных растворов можно принять, что активность  $a_i$  приблизительно равна концентрации  $c_i$  ( $a_i = c_i \gamma_i$ , где  $\gamma_i$  — коэффициент активности вещества  $i$ ).

Преимуществами потенциометрии являются высокая чувствительность (пределы обнаружения обычно  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  моль/л) и простота аппаратуры. Определенным недостатком метода следует считать логарифмический вид зависимости отклика от концентрации, что несколько ограничивает точность определения повышенных концентраций. Часто наблюдается и постепенное уменьшение сигнала в связи с выщелачиванием материала ионселективной мембраны, что делает обязательной корректировку путем периодической переградуировки электрода.

Измерения часто проводят после поглощения реагента или определяемого вещества раствором. Для прямого мониторинга газов разработаны электроды, покрытые мембраной и характеризующиеся высокой селективностью измерений. Такие электроды описаны ниже вместе с вольтамперометрическими электродами, работающими по аналогичному принципу.

### 8.8.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

В этих методах измеряется ток, пропорциональный концентрации определяемого вещества:

$$i = zFSDc/\delta = Kc/\delta,$$

где  $z$  — число передаваемых электронов;  $F$  — постоянная Фарадея;  $S$  — площадь поверхности электрода;  $D$  — коэффициент диффузии; при заданных условиях все эти величины входят в константу  $K$ ;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя.

Величина  $\delta$  зависит от конвекции раствора и должна поддерживаться постоянной, например за счет движения электрода (вращение, вибрация), перемешивания или протекания раствора и т. д. Однако в анализаторах атмосферы конвекцию чаще всего обеспечивают продуванием через раствор анализируемого газа [46].

Ток зависит от температуры ( $2\text{--}4\% \text{ K}^{-1}$ ) и активности электрода, которая обычно достаточно стабильна в анодной области потенциалов. В работе чаще всего используют твердые индикаторные (пирографит, серебро, платина) электроды различной формы и каталитически активные (углерод, пропитанный Pt-катализатором) электроды. Предел обнаружения  $\approx 10^{-5}\text{--}10^{-6}$  моль/л. Преимуществом вольтамперометрии является широкий интервал определяемых концентрацией веществ (от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  моль/л). Влияние температуры компенсирует соответствующей электрической схемой. Вольтамперометрические сенсоры с продуваемым газом электролитом используют главным образом при определении содержаний от 0,05 до 10%. Для мониторинга более низких содержаний применяют электроды, покрытые пленкой электролита, а также пористые и мембранные электроды. Такие электроды находят в основном применение в портативных мониторах и персональных детекторах.

### 8.8.3. ЭЛЕКТРОДЫ С ПЛЕНКОЙ ЭЛЕКТРОЛИТА

Принцип работы электродов этого типа разработан Хершем [35, 47—50], который обнаружил интересный с аналитической точки зрения эффект. Электрод из серебряной фольги, частично погруженный в электролит и находящийся в контакте с газом, содержащим микроколичества  $O_2$ , генерирует большой ток даже при меньшей площади поверхности по сравнению с полностью погруженным в этот раствор электродом. Вблизи мениска жидкости такой электрод покрыт тонкой пленкой электролита; через нее  $O_2$  быстро диффундирует к электроду, на котором восстанавливается. Этот принцип использован в различных сенсорах  $O_2$  и других газов. В настоящее время используют простое устройство (рис. 8.2), в котором серебряная проволока или сетка

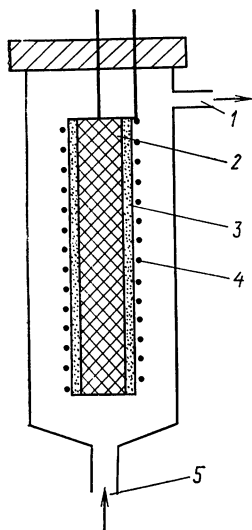
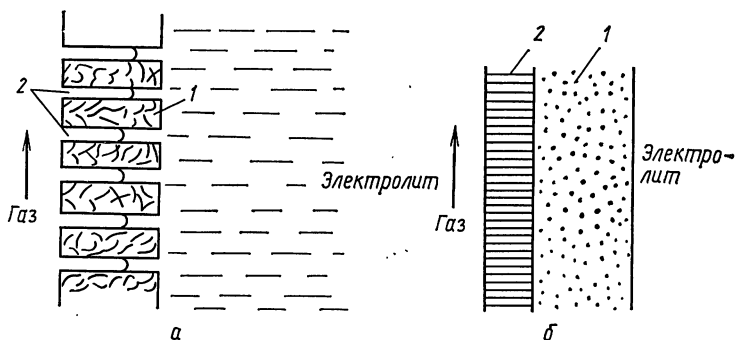


Рис. 8.2. Анализатор с пленкой электролита:

1 — выходное отверстие для газа; 2 — электрод сравнения; 3 — пористая трубка; 4 — индикаторный электрод (спираль из серебряной проволоки, намотанной на пористую трубку); 5 — входное отверстие для газа

Рис. 8.3. Схема пористого электрода:

а — пористый электрод (1 — жидкостные поры; 2 — газовые поры); б — пористый электрод с пористой гидрофобной мембраной (1 — мембрана; 2 — пористый электрод)



намотана на пористую трубку, пропитанную электролитом. Толщина пленки электролита регулируется за счет капиллярных сил и не должна меняться, например, в результате испарения, для чего контролируемый газ увлажняют, барботируя его через раствор электролита перед введением в анализатор. Однако этот прием невозможен в тех случаях, когда компоненты газа реагируют с электролитом. Для сохранения пленки используют также гигроскопические вещества или обновляют пленку, создавая поток и циркуляцию электролита (в анализаторах фирм Beckman и Mast Corp., США).

Электроды с пленкой электролита имеют высокую чувствительность (с их помощью можно непосредственно определять  $0,1 \text{ млн}^{-1} \text{ O}_2$  без абсорбционного концентрирования), быстрый отклик, просты и используются главным образом при контроле в варианте «on line» в химической промышленности.



#### 8.8.4. ПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Быстрая диффузия газов через пленку электролита в пористых стенках трубок обуславливает высокую чувствительность пористых электродов. Существуют два способа измерений.

1. Анализируемый газ проходит через поры электрода и барботирует через раствор (как в ловушках со спеченным стеклянным фильтром). Хороший контакт между газом и электродом позволяет осуществлять количественную реакцию при низких содержаниях (до  $\approx 100 \text{ млн}^{-1}$ ) определяемого компонента, что создает условия для успешного проведения кулонометрических измерений [15, 51, 52]. Контролируемый газ следует прокачивать при повышенном давлении с постоянной скоростью.

2. Анализируемый газ протекает вдоль одной стороны пористого электрода (рис. 8.3), другая сторона которого контактирует с электролитом (полная аналогия с гальваническим элементом с воздушной деполяризацией). Анализируемый газ диффундирует в поры электрода, где протекает электродная реакция. Этот способ используется в некоторых детекторах еще с 1930-х годов.

В последние годы пористые электроды были усовершенствованы в связи с разработкой топливных элементов [53—55], при этом были созданы электроды с воспроизводимыми свойствами, весьма удобные для электроаналитических целей [56]. Главными проблемами при использовании пористых электродов в электроанализе являются необходимость поддержания определенной границы между газом и электролитом внутри пор, предотвращение концентрационной поляризации внутри пор (с помощью инертного газа) и устранение омической поляризации электрода. Поэтому материал электрода должен иметь поры только двух определенных размеров — мелкие ( $\approx 3 \text{ мкм}$ ), заполненные электролитом и обеспечивающие электропроводность системы, и крупные ( $\approx 50 \text{ мкм}$ ), по которым диффундирует определяемый газ [53, 56]. Вскрытие газовых пор достигается созданием повышенного давления определяемого газа или же, при условии малых потерь определяемого газа в насосе, созданием вакуума со стороны жидкостной обкладки пористого электрода [57]. Другим приемом, позволяющим предотвратить затопление газовых пор раствором, является гидрофобизация электродной поверхности (с помощью тефлона или природных гидрофобных материалов, например угольной сажи).

Пористые электроды производятся промышленностью, но информация об их конструкциях и параметрах недостаточна, чтобы объективно сравнить их возможности. Это прежде всего касается каталитически активных электродов, импрегнированных «катализаторами» и используемых для определения  $\text{CO}$ , углеводородов и  $\text{H}_2\text{S}$ , а также для ускорения окисления  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ . В качестве катализаторов чаще всего используют платину

и палладий, однако высокая каталитическая активность этих металлов вызывает одновременно увеличение остаточного тока и каталитическое восстановление или окисление других веществ, которые могут мешать определению. Проспекты фирм-производителей, касающиеся этого вопроса, пока недостаточно надежны.

Некоторые типы электродов покрывают пористой тефлоновой мембраной со слоем катализатора. Эта мембрана до некоторой степени играет роль газовых пор, предотвращая потери электролита, но сохраняя условия для быстрой диффузии газа, благодаря чему повышается чувствительность определений. Такая система эффективно используется при определении «средних» концентраций в области от 1 до 100 млн<sup>-1</sup>, особенно в портативных анализаторах. Порции анализируемого газа дозируются свободной диффузией без применения насоса, что является несомненным преимуществом, используемым в персональных детекторах токсичных газов. Подобные сенсоры иногда называют газодиффузионными электродами.

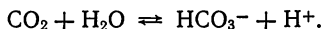
Измерения выполняют в потенциометрическом режиме (например, сенсоры для определения  $\geq 10$  млн<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> в воздухе [58, 59]), а чаще — в вольтамперометрическом (амперометрическом), который удобнее из-за более широкого интервала определяемых содержаний загрязнений.

#### 8.8.5. ЭЛЕКТРОДЫ, ЗАКРЫТЫЕ МЕМБРАНОЙ

Электроды, закрытые мембраной (ЭЗМ), могут функционировать в газовых и жидких средах при определении газов (O<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, HCN, Cl<sub>2</sub>), летучих веществ (NH<sub>3</sub>, амины), а также при косвенном определении веществ, которые могут быть переведены в газообразные или летучие соединения (ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, амины).

ЭЗМ построены на основе полупроницаемой пластмассовой мембраны, помещенной вблизи поверхности индикаторного электрода (в пространстве между мембраной и электродом имеется тонкая пленка электролита). Контролируемая среда (газ или жидкость) движется с внешней стороны мембраны, определяемое вещество диффундирует через нее, растворяется в пленке электролита и вызывает отклик индикаторного электрода. Высокомолекулярные вещества, многие примеси, коллоиды и ионы не способны проникать через мембрану, которая частично проницаема для паров воды. Применение полупроницаемой мембраны — довольно простой прием, позволяющий устранить пассивацию электрода и существенно повысить селективность измерений. Известны потенциометрические и вольтамперометрические варианты ЭЗМ.

Типичный пример потенциометрического ЭЗМ — сенсор непрерывного контроля  $\text{CO}_2$  на основе стеклянного рН-метрического электрода [60];  $\text{CO}_2$  из пробы диффундирует через мембрану, растворяется в пленке жидкости и диссоциирует по уравнению



Изменение рН регистрируется стеклянным электродом и описывается логарифмической функцией концентрации  $\text{CO}_2$ . Реакция обратима; с уменьшением концентрации  $\text{CO}_2$  происходит его обратная диффузия из пленки раствора в пробу до установления нового равновесия. Скорость отклика контролируется диффузией и зависит от толщины мембраны и пленки электролита, температуры и скоростей абсорбции и десорбции  $\text{CO}_2$ . Однако скорость диффузии мало влияет на сигнал сенсора, который практически не зависит от колебаний проницаемости мембраны, вызываемых ее старением или несимметричными механическими напряжениями. В то же время медленная диффузия приводит к медленному установлению показаний прибора, поэтому конструкторы серийно выпускаемых сенсоров пытаются предотвратить этот эффект. Газы, вызывающие изменение рН ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HF}$  и т. д.), оказывают мешающее влияние в зависимости от их констант кислотно-основного равновесия. Выпускаются серийные сенсоры с рН-метрическими электродами для определения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Можно получить сенсоры на основе ИСЭ для определения  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{F}_2$ , в которых для непрерывного контроля соответствующих веществ используют их перевод в ионы  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{F}^-$  соответственно. Многие вещества могут быть определены после переведения в газообразную форму, например нитрат-ион может быть определен после восстановления его до иона аммония с последующим подщелачиванием раствора (подробности применения ИСЭ см. гл. 6).

Вольтамперометрические ЭЗМ используются в основном для определения  $\text{O}_2$  в газах (сенсоры Кларка [61, 62]). Индикаторным электродом в таких сенсорах является серебряный диск, на котором  $\text{O}_2$  восстанавливается с генерацией тока, пропорционального концентрации  $\text{O}_2$  в широком интервале его содержания согласно уравнению

$$i = zFS c P_m / b;$$

здесь все символы имеют их обычный смысл;  $P_m$  — проницаемость мембраны;  $b$  — толщина мембраны. Стабильность сигнала прежде всего зависит от отношения  $P_m/b$ . Диффузионный поток через мембрану должен быть постоянным, и различные типы электродов различаются главным образом способом, обеспечивающим выполнение этого требования. Значение  $b$  и натяжение

мембраны не должны изменяться во времени; последнее зависит от срока работы мембраны, поскольку ее эластичность постепенно снижается. Поэтому между мембраной и электродом часто помещают тонкий сепаратор и механически регулируют давление на мембрану одним из двух способов: нанося на нее тонкий слой пористого металла [131] или прессуя мембрану непосредственно на пористом серебряном диске [115].

Вольтамперометрические ЭЗМ используют также для определения  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и  $\text{Cl}_2$ ; с помощью каталитических электродов можно определять  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ , некоторые углеводороды, пары спиртов и  $\text{H}_2$ .

Тонкие пластичные мембраны из полиэтилена, тефлона, майлара, силиконовой резины и других для разных газов имеют различную проницаемость. Чем выше она, тем больший сигнал может быть получен, благодаря чему могут быть определены более низкие концентрации веществ. Однако селективность определения не может быть достигнута только подбором соответствующей мембраны, так как проницаемости мембран для разных газов никогда не различаются более чем на порядок [63—65]. Нужно, помимо этого, также использовать фильтры, устанавливать необходимое значение pH раствора и изменять потенциал индикаторного электрода. Зависимость сигнала от температуры ( $2\text{—}5\% \text{ K}^{-1}$ ) обязательно компенсируют. Для ЭЗМ пока нет унифицированной терминологии и их называют электродами Кларка, диффузионными электродами, газовыми сенсорами или зондами, электродами, питаемыми воздухом, или мембранными электродами.

#### 8.8.6. КУЛОНОМЕТРИЯ

Для кулонометрического контроля выбросов в основном используют проточные системы. Газ с постоянной скоростью вводят в электролизер, в котором создают условия для полного (100%-го) электропревращения определяемого вещества. Ток электролиза определяется скоростью поступления пробы и законом Фарадея

$$i = zFN = kzFvc,$$

где  $N$  — число молей определяемого вещества, поступающего в электролизер в единицу времени;  $v$  — скорость потока пробы;  $c$  — концентрация определяемого вещества.

В проточной системе нелегко достичь полного или почти полного (не менее  $\approx 98\%$ ) электропревращения определяемого вещества. Например, при определении  $\text{O}_2$  в воздухе такая степень превращения означает, что из электролизера должен выходить практически чистый  $\text{N}_2$ . В проточных системах должны использоваться электроды с большой площадью поверхности для обес-

печения максимального контакта с пробой. Необходим также надежный и постоянный поток жидкой или газообразной пробы через электролизер. Регистрируемый ток пропорционален скорости потока пробы, которая должна оставаться постоянной в течение длительного времени. Однако ток электролиза не зависит от температуры и активности электродов в определенных интервалах этих параметров, что следует отнести к преимуществам проточной кулонометрии.

Кулонометрическими анализаторами пользуются главным образом при определении очень низких концентраций (несколько  $\text{млн}^{-1}$ ), когда допустимы повышенные скорости потока пробы с приемлемым временем задержки для завершения электролиза. В анализаторах этого типа осуществляются также быстрые предшествующие химические реакции определяемого вещества с иодом, бромом или другими реагентами, что позволяет количественно улавливать следы определяемых веществ даже в абсорберах малого размера.

Электрические схемы кулонометрических и вольтамперометрических детекторов практически идентичны, и эти детекторы различаются только условиями проведения эксперимента. Для вольтамперометрических приборов характерны электроды с малой поверхностью и высокая скорость потока пробы через ячейку, благодаря чему после электролиза концентрация определяемого вещества заметно не меняется. В кулонометрических анализаторах электроды имеют большую поверхность, скорости потока пробы малы, что создает условия для полного электропревращения определяемого вещества в ячейке.

Кулонометрический анализатор  $\text{SO}_2$  конструкции Новака [17, 46] является типичным примером прибора, реализующего принцип проточной кулонометрии с последовательной системой электролиза (рис. 8.4). Воздух с постоянной скоростью вводят в приэлектродное пространство 2 через раствор иода, где  $\text{SO}_2$  улавливают в соответствии с реакцией



Количество образовавшегося иодид-иона пропорционально концентрации  $\text{SO}_2$ , и его определяют путем анодного окисления на углеродных электродах 2 и 3 по реакции  $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ . Аналитическим сигналом служит ток, проходящий между электродами 2 и 3, пропорциональный концентрации  $\text{SO}_2$ . С помощью электрода 1 раствор очищают от иодид-ионов предварительным электролизом. Защитный электрод 4 предотвращает проникновение иодид-ионов из катодного пространства (электрода сравнения) 5. Раствор электролита прокачивают со скоростью 0,1 мл/мин через отдельные электродные пространства, соединенные в нижней части диафрагмами, в направлении потока газа. Чувствительность определения зависит от скорости потока

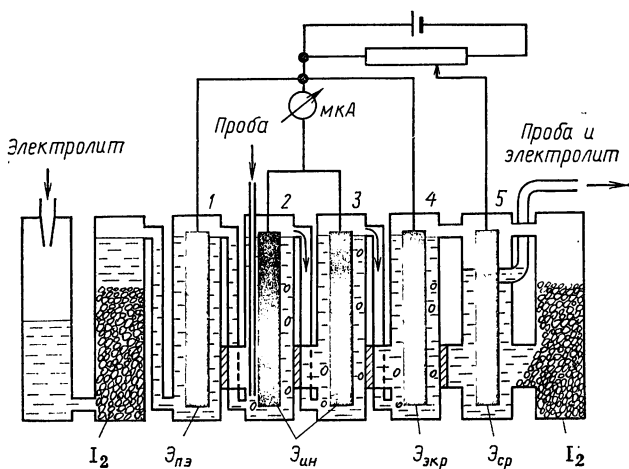


Рис. 8.4. Схема кулонометрического анализатора  $\text{SO}_2$  Новака [17, 46]:

Электроды (Э): Э<sub>пэ</sub> — предэлектролиза; Э<sub>ин</sub> — индикаторный; Э<sub>экp</sub> — экранирующий; Э<sub>сp</sub> — сравнения. См. также пояснения в тексте

газа, и в таком анализаторе можно непрерывно определять  $\text{SO}_2$  в воздухе до  $0,04 \text{ мг/м}^3$ .

Во многих выпускаемых мониторах используют только частичное электропревращение определяемого вещества (20—60% от исходного содержания) за счет короткого включения электролизной цепи. Такие анализаторы работают в режиме, промежуточном между кулонометрией и вольтамперометрией, и их аналитический сигнал является сложной функцией ряда параметров, в том числе скорости потока пробы, температуры и активности электродов, оказывающих вредное влияние на точность и стабильность результатов измерений.

### 8.8.7. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Это название распространяется на методы, в которых отсутствуют внешние источники тока [66]. Когда электрод сравнения подобран таким образом, что его потенциал соответствует потенциалу восстановления определяемого вещества на индикаторном электроде, ток, проходящий через микроамперметр, соединенный с обоими электродами (аналогично гальваническому элементу), пропорционален концентрации определяемого вещества вблизи поверхности индикаторного электрода. Такие системы используются в основном при работе с мембранными сенсорами и электродами с пленкой электролита, а также в вольтамперометрических и кулонометрических анализаторах.

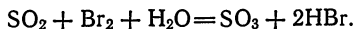
В гальванических анализаторах индикаторный электрод, поляризованный заданным потенциалом, постоянно находится в рабочем состоянии, что исключает медленную стабилизацию сигнала, столь характерную для сенсоров, поляризуемых от внешнего источника напряжения при кратковременном прерывании тока. Эти анализаторы могут частично заменить электронные потенциостаты, что является огромным преимуществом гальванического анализа, нашедшего широкое применение в анализаторах длительного действия.

Электроды сравнения должны обеспечивать протекание тока в цепи длительное время без их собственной заметной поляризации, поэтому такие электроды изготавливают из фольги или спеченных порошков металлов (Ag, Cd, Pb, Zn) с большой площадью поверхности, которую чаще всего генерируют током от внешнего источника в цепи со вспомогательным электродом.

#### § 8.8. АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТИТРАТОРЫ

Ниже приведен только принцип кулонометрического титратора, разработанного еще в начале Второй мировой войны для непрерывного контроля иприта в воздухе [67] и все еще выпускаемого под торговым названием Titrilog [68—70]. Титратор имеет две основные электрические схемы — индикаторную и генераторную. Первая состоит из электрода сравнения и индикаторного Pt-электрода, с помощью которого потенциометрически определяют концентрацию галогена. Вторая содержит генераторный Pt-анод с большой поверхностью, вспомогательный катод, размещенный в отдельном пространстве, и усилитель, контролирующий сигнал индикаторной схемы.

Анализируемый воздух пропускают с постоянной скоростью (500 мл/мин) через  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор брома в 0,1 М KBr (рис. 8.5);  $\text{SO}_2$  и другие восстановители реагируют с бромом:



Сигнал (напряжение), соответствующий изменению потенциала индикаторного электрода в результате уменьшения концентрации брома, усиливается и контролирует генераторную схему через цепь обратной связи. Новое количество брома образуется в результате электролиза на генераторном аноде:  $2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2e^-$ .

Количество генерированного брома полностью компенсирует потери брома, вступившего в реакцию с  $\text{SO}_2$ . Поэтому в ячейке все время поддерживается заданная концентрация брома, а генераторный ток пропорционален концентрации  $\text{SO}_2$  в пробе. Преимуществом метода является замена трудоемкого измерения объема добавляемого реагента в классическом титраторе на

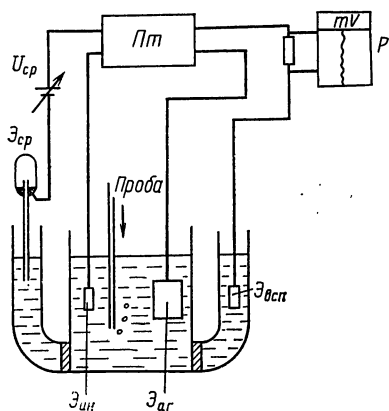


Рис. 8.5. Схема автоматического кулонометрического титратора Titrilog [67]:

Р — регистратор; Э<sub>всп</sub> — вспомогательный катод; Э<sub>аг</sub> — генераторный анод; Э<sub>ин</sub> — индикаторный электрод; Э<sub>ср</sub> — электрод сравнения; U<sub>ср</sub> — напряжение сравнения; Пт — потенциостат

простой электролиз с регистрацией только генераторного тока.

На практике конструкция автоматизированного титратора выглядит гораздо сложнее. Он должен удовлетворять ряду условий: должны быть исключены потери брома из-за восстановления на вспомогательном электроде, компенсированы потери паров брома с вводимым для продувки воздухом, удалены примеси из циркулирующего раствора, а обе схемы, гальванически связанные с раствором, должны быть электрически независимы друг от друга. Перечисленные проблемы были решены, например, в кулонометрических мониторах Philips 1 (тип PW 9700) и Philips 2 (тип PW 9755) [41], которые, благодаря их точности и надежности, рекомендованы Агентством по охране окружающей среды США [71] для стандартизованного метода мониторинга SO<sub>2</sub> в воздухе.

Преимуществом автоматизированных титраторов является их универсальность при определении широкого круга самых различных концентраций определяемых веществ в сочетании с высокой надежностью. Однако даже вспомогательные устройства для автотитраторов довольно сложны, поэтому приборы относительно дороги. Для улучшения селективности пробу обычно пропускают через селективные фильтры.

## 8.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В этом разделе рассмотрены детекторы и мониторы различных загрязнений. Использование ИСЭ в качестве сенсоров для этих же целей подробнее обсуждено в гл. 6.

### 8.9.1. ДИОКСИД СЕРЫ

Электрохимическое определение SO<sub>2</sub> несложно осуществить на основе, например, его катодного восстановления [72] с E<sub>н</sub> = −0,42 В (нас. к. э.; далее все значения потенциала отнесены к этому электроду). Однако при определении SO<sub>2</sub> по току катод-



ного восстановления мешает кислород, который должен быть предварительно удален. Поэтому этот метод редко используют в анализе и главным образом только при периодических определениях.

Методы, основанные на анодном окислении  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  в кислой среде ( $E_{1/2} = +0,58$  В [73]), в которых отсутствуют мешающие влияния  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , нашли широчайшее применение. Возможное мешающее влияние других газов зависит от типа применяемого электрода. Ни  $\text{NO}$ , ни  $\text{CO}$  не мешают определениям при использовании электродов из каталитически неактивного углерода и гладкой платины. Однако на электродах, обладающих каталитической активностью (углерод с Pt-катализатором)  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  могут окисляться вместе с  $\text{SO}_2$ , и тогда их мешающее влияние можно подавить выбором соответствующего потенциала электрода, вида катализатора, состава электролита и селективного фильтра. Мониторинг  $\text{SO}_2$  проводят [74—77] с применением углеродных электродов [74] (при наивысшем содержании  $\text{SO}_2$  в отходящих газах), электродов с покрытием из  $\text{PbO}_2$  [75] и других [76, 77]. Непрерывный кулонометрический анализатор следов  $\text{SO}_2$  разработан и детально оценен Линдквистом [15]. Определение проводят по разностной схеме с использованием двух угольных волоконных электродов с катализатором  $\text{Pt/Ni}_2\text{B}$ , через который пропускают анализируемый газ.

Серийные приборы [24] часто позволяют определять несколько веществ с помощью одного типа сенсора, которому, по не вполне понятным причинам, приписывают «многопараметрическую способность». Селективность определений в этом случае достигается благодаря использованию фильтров, подбором потенциала электрода и состава реагента, а также другими средствами. Вещества, определяемые различными серийными анализаторами, приведены в скобках ниже.

Непрерывные вольтамперометрические мониторы и портативные приборы (обычно с мембранными электродами) производятся фирмами Ecology Board [78] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ); Environmental Products [79] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCOH}$ ); IBC [80] со сменным мембранным сенсором Faristor ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ); Interscan [81] ( $\text{SO}_2$ ); Joy [82] ( $\text{SO}_2$ ) и Theta Sensor [83] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$ ). Персональные детекторы и портативные мониторы (в основном с мембранными и диффузионными сенсорами) производятся фирмами Blakell [84] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ); Bionics [85] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ); Broadley-James Corp. [86] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ); Detection Instruments [87] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) и Riken Keiki [88] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).

Кулонометрические анализаторы с растворами брома и иода

основаны на реакции, приведенной в разд. 8.8.8;  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптаны мешают определению, реагируя с бромом, и вызывают положительную систематическую погрешность, тогда как  $\text{NO}_2$ , окисляя бромид-ион до брома, приводит к отрицательной систематической погрешности. Как описано выше, потери брома компенсируют его кулонометрическим генерированием, что является основой прибора Titrilog [89], который был модифицирован для мониторинга  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [90], а также  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_3$  [45]. Отклик прибора ускорен за счет замены раствора иода [91] раствором брома. Позже этот прибор в сочетании с методом хроматографии [92] использовали для мониторинга  $\text{SO}_2$  в производстве целлюлозы [93].

Преимуществом приборов типа Titrilog является их надежность и минимальные требования к условиям эксплуатации. Контрольные измерения эксплуатационных параметров производят лишь раз в месяц или реже без какого бы то ни было специального технического обслуживания. Мониторы загрязнений воздуха типа Titrilog серийно выпускаются фирмами Barton [40] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптаны, органические сульфиды), Beckman [68] ( $\text{SO}_2$ ), Consolidated Electrodynamic Corp. [89] ( $\text{SO}_2$ ), International Ecology Systems [69] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), Philips [41] (тип PW 9700:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптаны; многокомпонентный вариант:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ; тип PW 9755:  $\text{SO}_2$ ), Process Analyzers [70] ( $\text{SO}_2$ ), в Советском Союзе [94] выпускается прибор для определения серосодержащих газов в рабочей зоне при контроле производства  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Двухэлектродный кулонометрический монитор  $\text{SO}_2$  в атмосфере [39] выпускается фирмой Electronika (ЧССР) [95]. Как и в системе Titrilog, в приборе использована реакция  $\text{SO}_2$  с иодом. Однако содержание  $\text{SO}_2$  находят по концентрации образовавшегося иодид-иона, который кулонометрически окисляют до иода на индикаторном аноде. Анодный ток окисления иодид-иона пропорционален концентрации  $\text{SO}_2$ .

Хорошие результаты получены с использованием электродов, закрытых полупроницаемой пленкой, с измерением изменения pH пленки электролита [96—101]. Помехи, вызванные сопутствующими компонентами, подавляют, подбирая соответствующим образом мембрану и состав электролита. Сенсоры этого типа особенно удобны для определения повышенных концентраций  $\text{SO}_2$ , например в сбрасываемых газах. Масцини и Гремисини [102] критически рассмотрели мембранные сенсоры и оценили факторы, определяющие их селективность.

Потенциометрические мониторы атмосферы производятся фирмами Chemtrix [103] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Lazar [104] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) и Orion [105] ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , амины). Опубликован ряд обзоров, посвященных определению серосодержащих соединений [106],

влиянию мешающих компонентов на определение  $\text{SO}_2$  [107] и критериям выбора мониторинга  $\text{SO}_2$  в воздухе [108, 143].

В литературе пока встречается мало информации по мониторам на основе сенсоров с твердыми электролитами с ионной проводимостью типа  $\text{LaF}_3$ , которые нашли применение для определения  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ .

### 8.9.2. СЕРОВОДОРОД И СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

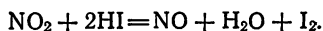
Сероводород и меркаптаны не относятся к распространенным выбросам в атмосферу и их контролируют приборами, разработанными для определения  $\text{SO}_2$ . Для этой цели используют легкость окисления определяемых веществ на каталитических электродах или их реакцию с иодом или бромом. Сероводород можно также весьма селективно и с большой чувствительностью определять с использованием ИСЭ.

Сенсорное устройство с диффузионным каталитическим электродом фирмы Energetic Science [109] был подробно описан Седлаком и Блэртоном [110]. Многие фирмы выпускают персональные детекторы размером с карманный калькулятор, которые выдают звуковой сигнал при превышении заданного уровня концентрации газа. Некоторые из них интегрируют концентрацию во времени, определяя общую дозу воздействия вредного для здоровья фактора. Большое число детекторов  $\text{H}_2\text{S}$  обсуждается в предыдущем разделе. Такие детекторы производятся также фирмами Comrig [111] ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NO}_2$ , фосген) с органическим электролитом и Energetic Science [109] с электродом сравнения с воздушной деполяризацией, что способствует prolongации времени нормальной работы и повышению стабильности сигнала детектора.

### 8.9.3. ОКСИДЫ АЗОТА

К определяемым соединениям относятся оксид азота ( $\text{NO}$ ), диоксид ( $\text{NO}_2$ ) и их сумма ( $\text{NO}_x$ ).

Первое соединение ( $\text{NO}$ ) электронеактивно на обычных электродах, но его можно определить анодным окислением на каталитических электродах. Второе соединение ( $\text{NO}_2$ ) можно определить по току катодного восстановления после растворения в соответствующем электролите с образованием  $\text{HNO}_2$ , но при этом мешает кислород воздуха. Поэтому  $\text{NO}_2$  анодно окисляют на некаталитических или, чаще, на каталитически активных электродах. При определении  $\text{NO}_x$  содержащийся в пробе  $\text{NO}$  предварительно окисляют до  $\text{NO}_2$ . Используют также реакцию  $\text{NO}_2$  с иодид-ионом:



Иодид-ион вводят в избытке и образовавшийся иод образует ион  $I_3^-$ , предотвращая тем самым унос иода потоком прокачиваемого воздуха. В методе Херша [35, 112] ион  $I_3^-$  восстанавливают до иодид-иона кулонометрически на Pt-катоде в проточном растворе. Точно так же можно определять озон (см. ниже). Такая система использована в мониторе Beckman 910 для контроля следов  $NO_2$  [68]. Для определения NO сконструирован монитор Beckman 908 [68]. На первом этапе пробу воздуха пропускают через селективные фильтры для удаления мешающих компонентов ( $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$  и т. д.). Оксид азота NO, прошедший через фильтр, количественно окисляют до  $NO_2$  газовой фазой титрованием озоном, а  $NO_2$  определяют с использованием прибора Beckman 910. Описание и характеристики упомянутых приборов фирмы Beckman можно найти в работе [113]. Новый прибор, использующий принцип Херша, описан Алленом [114]. Способность иода к вольтамперометрическому восстановлению [44] использована в мониторах фирмы Mast [116], в которых осуществляют циркуляцию раствора иодид-иона над электродной системой с помощью насоса. Принцип многокомпонентного кулонометрического анализатора фирмы Philips приведен в [41], но подробно не описан.

Мембранные сенсоры используют для амперометрических (окисление  $NO_2$ ) и для потенциометрических (изменение pH) измерений, как описано выше. Данные сенсорные системы производятся фирмами Dynasciences [117], EnviroMetrics [118] и Theta Sensors [83].

Фирмой Geomet разработан монитор [119] периодического действия. Анализируемый воздух проходит через раствор, который поглощает  $NO_x$  с последующим их определением  $NO_3^-$ -ИСЭ, градуируемым автоматически. Фирма Chemproject (Чехословакия) [121] выпускает вольтамперометрический анализатор непрерывного действия для определения 0,05—5%  $NO_x$  в газах производства азотной кислоты [120]; NO окисляется до поступления в анализатор электролитически генерированным  $O_2$ .

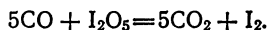
Барной и Ясински [122, 123] описан сенсор с пористой тефлоновой мембраной, селективный к  $NO_2$ . Электрод выполнен из окисленного при повышенной температуре халькогенидного стекла, что обеспечивает его селективность к  $NO_2$ . Измерения можно проводить в потенциометрическом или амперометрическом режимах. Персональный детектор  $NO_x$  [124] подробно описан в разд. 6.3.2. Катодное восстановление  $NO_2$  на мембранном электроде с фталоцианином кобальта в качестве катализатора использовано в сенсоре мониторинга  $NO_2$  в выхлопных газах автомобиля.

#### 8.9.4. МОНООКСИД УГЛЕРОДА

Монооксид углерода электронеактивен на каталитически неактивных электродах (углерод, серебро, гладкая пассивированная платина), с помощью которых его прямое определение невозможно. Поэтому СО не мешает при определении других веществ в газах. Тем не менее СО способен к прямому анодному окислению на каталитически активных электродах. Овенден [125] описал амперометрическое определение СО на вибрирующем палладиевом аноде в нейтральных буферных растворах. Правда, такое определение осложнено постепенным снижением каталитической активности электрода, но оно представляется преодолимым при использовании каталитических пористых электродов, покрытых иногда полупроницаемой пористой мембраной. Диффузионные электроды с Pt-катализатором [126—128] дают стабильные показания и используются в портативных мониторах Ecolyzer [109], приборах фирмы EnviroMetrics [118] со сменными сенсорами Faristor, Dynascience [117], персональных детекторах Blakell [84]. Приборы фирм Detection Instruments [87] и Interscan [81], по всей видимости, построены на аналогичном принципе. Принципы функционирования детекторов фирм Neutronics [129] и Minico [130] не приводятся.

Мембранные амперометрические сенсоры с тонкими слоями металла или катализатора, осажденными непосредственно на пластиковые мембраны [115, 131], дают быстрый отклик на СО. Влияние флуктуации давления анализируемого газа в них подавлено, что является преимуществом для анализаторов, применяемых в глубоких шахтах. Анализируемый газ проходит через сенсор, не вызывая отделения мембраны от электрода, приводящим к изменению толщины диффузионного слоя или даже к возможности утечки электролита из электродной системы.

При косвенном определении СО химически реагирует с  $I_2O_5$  в нагретой до  $150^\circ C$  трубке:



Пары иода поступают в электрохимический анализатор, где и детектируются. Осуществить непрерывное определение паров иода нетрудно, например, методами полярографии [132], потенциометрии, вольтамперометрии, кулонометрии или кулонометрического титрования. Чаще всего для этой цели используют ячейку Херша [133].

В вольтамперометрических и кулонометрических сенсорах иод восстанавливают на некаталитических электродах (гладкая платина, углерод) до иодид-иона, при этом  $O_2$  и другие вещества не мешают определению. Сложность методики состоит в приготовлении стабильного  $I_2O_5$ , не разлагающегося спонтанно с вы-

делением иода. Другие вещества, которые окисляются  $I_2O_5$  ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , спирты), можно легко предварительно удалить из пробы с помощью фильтров.

#### 8.9.5. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ОКИСЛИТЕЛИ

К этой группе относятся атмосферные загрязнения, в том числе  $O_3$ , пероксиацетилнитрат ( $CH_3CO_2NO_2$ ) и  $H_2O_2$ , возникающие в результате фотохимических реакций в атмосфере между углеводородами и оксидами азота. Такие вещества обычно окисляют иодидом калия в нейтральном фосфатном буферном растворе, при этом  $O_3$  полностью поглощается этим раствором, а  $NO_x$ , пероксиацетилнитрат и  $H_2O_2$  — частично. Восстановители ( $SO_2$ ) вызывают отрицательную систематическую погрешность и их следует удалять. Таким образом, окислители можно определять иодометрически.

В электрохимических анализаторах иод определяют по его катодному восстановлению до иодид-иона. В методе Брюэра [44] использован 2%-й раствор KI в буферном растворе с  $pH=7$ . Раствор стекает по спирали из Pt-проволоки, намотанной на цилиндрическую подложку, реагирует с окислителями и образующийся иод сразу же катодно восстанавливается. Ток восстановления пропорционален концентрации окислителя. Эта система использована в серийных мониторах фирм Intertech [134] и Mast [116].

В методе Шульца [45] 2,5%-й раствор NaI разбрызгивают струей газа в сферическое реакционное пространство, где раствор стекает по стенкам сферы обратно в распылитель. Этот метод использован в мониторе окислителей и  $SO_2$  фирмы Freeman [135], в котором имеются две независимые системы детектирования: в одной из них определяют окислители после отделения  $SO_2$  на фильтре, в другой определяют  $SO_2$  после удаления окислителей.

В анализаторе озона Херша [42] буферный раствор KI циркулирует через сенсор с помощью потока газа по принципу рукавного насоса, а определяется выделяющийся иод. Такая система была использована в ранних мониторах Beckman [43]. Кулонометрическое восстановление иода использовано, судя по всему, и в мониторах Philips [41].

Селективность измерений достигается применением фильтров перед анализом пробы. Вещества, выделяющие иод ( $NO_2$ ), вызывают систематическое завышение, а восстановители ( $SO_2$ ,  $H_2S$ ) — систематическое занижение результатов. Степень мешающего влияния зависит от эффективности поглощения компонентов пробы и оценивается экспериментально для различных типов катализаторов.

### 8.9.6. ХЛОР

Возможно прямое определение хлора по току его катодного восстановления в положительной области потенциалов ( $E^0 = +1,1$  В), где отсутствует мешающее влияние кислорода. При этом используют некаталитические электроды (гладкая платина, углерод), благодаря чему другие вещества не окисляются в данных условиях и не восстанавливаются ( $H_2S$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ), а, следовательно, не мешают определению. Методика определения хлора в воде, предложенная около 70 лет тому назад [136], была одной из первых приложений электрохимии и гальванических анализаторов с Pt-катодом и Cu-анодом в аналитической практике. Позже было разработано множество методик определения хлора на основе потенциометрии, вольтамперометрии, кулонометрии и автоматической титриметрии. Хлор поглощали пленкой электролита, стекающей по Pt-электроду, улавливали при пропускании анализируемого газа через раствор или с помощью свободной диффузии в пористых и мембранных электродах [137]. При определении хлора так же, как и при определении озона, используют его реакцию с иодид-ионом, поэтому анализаторы озона после простейшей модификации можно применять и для определения хлора.

Монитор утечек хлора непрерывного действия выпускается под торговым названием Detachlor [138]. Некоторые приборы для мониторинга  $SO_2$ ,  $O_3$  и  $NO_x$  можно использовать также для определения хлора; вышесказанное справедливо и для персональных детекторов.

Фирмой Draeger [139] производится специальный детектор для определения  $\approx \text{млн}^{-1} Cl_2$  в воздухе, в котором  $Cl_2$  диффундирует через керамический цилиндр и восстанавливается на Pt-электроде на фоне раствора  $CaBr_2$ .

Для определения повышенных концентраций хлора особенно удобны мембранные сенсоры, которыми измеряют изменение рН или редокс-потенциал. Мембранный сенсор и детектор с пленкой электролита, применяемые для этих целей, описаны Кейном и Янгом [140].

### 8.9.7. ЦИАНОГЕНЫ

Эти вещества не подвергаются прямому электрохимическому окислению и восстановлению, но их мониторинг возможен с помощью мембранных сенсоров на основе  $CN^-$ -ИСЭ или стеклянного электрода. Обзор методов определения цианогенов с приведением оценок мешающего влияния сопутствующих кислых газов (особенно  $CO_2$ ) дан в работе [102]. Серийные сенсоры HCN и детекторы обсуждаются в разд. 8.9.1 и 8.9.2. Созданы амперометрические HCN-детекторы, основанные на растворении элект-

рода из тяжелого металла с образованием прочных цианидных комплексов этого металла. Для этих целей используют в основном Ag-электроды, работающие без помех со стороны атмосферного кислорода, необходимость удаления которого является главным недостатком очень чувствительных полярографических методов определения  $CN^-$ -ионов.

Единственный в данной области амперометрический детектор с пленкой электролита описан Флиггером с сотр. [141]. Запатентован также детектор отравляющих газов [142].

#### 8.9.8. ПРОЧИЕ ГАЗЫ

В дополнение к перечисленным выше наиболее типичным видам выбросов электрохимические методы могут применяться и для определения других газов. Здесь приводится только краткая информация по данному вопросу.

Электроаналитические методы могут быть использованы для определения водорода «кислых» газов ( $HCl$ ) по реакции с ионами  $IO_3^-$  с последующим определением иода органических летучих веществ по реакции с  $I_2O_5$ , фосгена,  $ClO_2$  и кислорода. Газы, вызывающие при растворении изменение pH поглотительного раствора ( $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  и т. д.), могут определяться с помощью детекторов с pH-метрическим электродом. Наиболее широкое применение электрохимические детекторы находят в хроматографии (см. гл. 9).

Углеводороды электроннеактивны и не поддаются электрохимическому прямому определению, поэтому детекторы данного класса для их определения не применяются.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Арбузова А. С., Кутепова А. И., Прозорова Р. Г. и др. Гигиена и санитария, № 7, 86 (1974).
2. Hartkamp H.: *Schr. Reihe Landesant. Imm.-u. Bodennutzungsschutz Landes N. Rhein/Westfahlen* 18, 55 (1970).
3. Dimitriades B.: *Health. Lab. Sci.* 13, 63 (1976).
4. Levaggi D., Kothny E. L., Belsky T. e. a.: *Environ. Sci. Technol.* 8, 348 (1974).
5. Wagner B., Pohl K.: *Z. Chem.* 15, 111 (1975).
6. Munemori M., Maeda Y.: *Proc. Int. Clean Air Congr.*, 4th, 1977, p. 370.
7. Muldoon D. G., Majahad A. M.: *NBS Spec. Publ.* 464, 21 (1977).
8. Paur R. J.: *ibid* 464, 15 (1977).
9. Dimitriades B.: *Health Lab. Sci.* 12, 371 (1975).
10. Bourbon P., Alary J., Eslasan J., Lepert J. C.: *Atmos Environ.* 11, 485 (1977).
11. Willey M. A., McCammon C. S., Jr., Doemeny L. J.: *Am. Ind. Hyg. Assoc.* 38, 358 (1977).
12. Buck M., Gies H.: *Staub-Reinhalt Luft* 26, 379 (1966).
13. Adams D. F.: *Tappi* 52, 53 (1969).
14. Hersch P., Deuringer R.: 149th Meeting of Am. Chem. Soc., Detroit, April 1965.



15. Lindqvist F.: *J. Air Pollution Control Assoc.* **28**, 138 (1978).
16. Barocchi A. T., Knobel R.: *Am. Lab.* **12**, 81 (1980).
17. Novák J. V. A. Coulometric Analyser of SO<sub>2</sub> Traces, manuf. by Elektronika, Prague, Czechoslovakia.
18. Calibration of Air Monitoring, ASTM Spec. Techn. Publ. 598, Philadelphia, USA 1976.
19. Katz M. (ed.): *Methods of Air Sampling and Analysis*, 2nd ed., Amer. Public Health Assoc. Washington, USA 1977.
20. Axelrod H. D., Lodge J. P., Jr.: Sampling and Calibration of Gaseous Pollutants, in Stern A. C. (ed.), *Air Pollution* 3rd ed., Academic Press, New York 1976.
21. Stern A. C. (ed.): *Air Pollution*, Vol. 3, Measuring, Monitoring and Surveillance of Air Pollution, 3rd ed., Academic Press, New York 1976.
22. Попов В. А., Печенникова Е. В.: *Зав. лаб.* **40**, 1 (1981).
23. Fox D. L., Jeffries H. E.: *Anal. Chem.* **53**, 1R (1981).
24. Instrumentation for Environmental Monitoring, Univ. of California, Lawrence Berkeley Lab. (1972); suppl. (1974).
25. O'Keefe A. E.: *Anal. Chem.* **49**, 1278 (1977).
26. O'Keefe A. E., Ortman G. C.: *Anal. Chem.* **38**, 760 (1966).
27. Scaringelli E. P., O'Keefe A. E., Rosenberg E., Bell J. P.: *Anal. Chem.* **42**, 871 (1970).
28. Hughes E. E., Rook H. L., Deardorff E. R., e. a.: *Anal. Chem.* **49**, 1823 (1977).
29. Tsang W., Walker J. A.: *Anal. Chem.* **37**, 13 (1965).
30. Altschuller A. P., Cohen I. R.: *Anal. Chem.* **32**, 802 (1960).
31. McKelvey J. M., Hoelscher H. E.: *Anal. Chem.* **29**, 123 (1957).
32. Analytical Instruments Development, Inc., West Chester, Penn., USA.
33. Nelson G. O.: *Controlled Test Atmospheres, Principles and Techniques*, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, USA 1971.
34. Hashimoto Y., Tanaka S.: *Environ. Sci. Technol.* **14**, 413 (1980).
35. Hersch P.: Galvanic Analysis, in Delahay P. and Tobias C. W. (eds.), *Advances Anal. Chem. and Instrum.*, Vol. 3, J. Wiley, New York 1969.
36. Hersch P., Deuringer R.: *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **13**, 538 (1963).
37. Hodgeson J. A., Baumgardner R. E., Martin B. E., Rehme K. A.: *Anal. Chem.* **43**, 1123 (1971).
38. Stedman D. H., Harvey R. B.: *NBS Spec. Publ.* 464, 393 (1977).
39. Novák J. V. A.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **30**, 2703 (1965).
40. Barton Inc. ITT, Process Instruments and Controls, Monterey Park, Calif., USA.
41. Philips Ltd., Eindhoven, The Netherlands.
42. Hersch P., Deuringer R.: *Anal. Chem.* **35**, 897 (1963).
43. Beckman Instruments, Fullerton, Calif., USA.
44. Brewer A. W., Milford J. R.: *Proc. Roy. Soc. A* **256**, 470 (1960).
45. Schulze F.: *Anal. Chem.* **38**, 748 (1966).
46. Novák J. V. A.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **21**, 662 (1956).
47. Hersch P.: *Brit. Patent* 707, 323 (1954).
48. Hersch P.: *Brit. Patent* 750, 254 (1956).
49. Hersch P.: *Nature* **180**, 1407 (1957); *Chem. Age* (London) **67**, 565 (1952).
50. Hersch P.: *Brit. Patent* 929,885 (1963).
51. Flook W. M., Keidel F. A.: *US Patent* 2,898,282 (1959) (du Pont de Nemours Co.).
52. Keidel F. A.: *Ind. Eng. Chem.* **52**, 490 (1960).
53. Newman J., Tiedemann W.: Flow-Through Porous Electrodes, *Advances in Electrochem. and Electrochem. Engineering*, Gerischer H. and Tobias C. W. (eds.), Vol. 11, P. 353, J. Wiley, New York 1978.
54. Berger C.: *Handbook of Fuel Cell Technology*, Prentice Hall, Hampstead 1968.
55. Breiter M. W.: *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer Verlag, Berlin 1969.

56. Jansta J., Dousek F.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 36, 1212 (1971).
57. Tenygl J., Fleet B.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 38, 1714 (1973).
58. Bianchi G., Fatta G., Mussini T.: *J. Sci. Instr.* 42, 693 (1965).
59. Brill K.: Les Journées Int. d'Etude des Piles à Combustible, *Compt. Rend.*, Brussels 1969.
60. Stow R. W., Baer R. T., Randall B. F.: *Arch. Phys. Med. Rehabil.* 38, 646 (1957).
61. Clark L. C., Jr.: *Trans Am. Soc. Artif. Internal Organs* 2, 41 (1956).
62. Sawyer D. T., George R. S., Rhodes R. C.: *Anal. Chem.* 31, 2 (1959).
63. Stern S. A.: Gas Permeation Processes, in Lacey R. E. and Lorb S. (eds.), *Industrial Processing with Membranes*, Wiley-Interscience, New York 1972.
64. Chand R., Marcote R. V.: *AIChE Meeting*, C 68 (1971).
65. Licero D. P.: *Anal. Chem.* 40, 707 (1968).
66. Dietz H., Haecker W., Jahnke H.: Electrochemical Sensors for Analysis of Gases, in *Advances in Electrochem. and Electrochem. Engineering*, Gerischer H. and Tobias C. W. (eds.), Vol. 10, p. 1, J. Wiley, New York 1977.
67. Shaffer P. A., Jr., Briglio A., Jr., Brockman J. A., Jr.: *Anal. Chem.* 20, 1008 (1948).
68. Beckman Instruments Inc., Fullerton, Calif., USA.
69. International Ecology Systems, City of Industry, Calif., USA.
70. Process Analyzers, Inc., Princeton, N. J., USA.
71. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., Federal Register 41, 36 245 (Aug. 27, 1976); 41, 34 105 (Aug. 12, 1976).
72. Kolthoff I. M., Miller C. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2818 (1941).
73. Розенталь К. И., Веселовский В. И.: *ЖФХ*. 27, 1163 (1953).
74. Novák J. V. A.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 21, 662 (1956).
75. Belanger G.: *Anal. Chem.* 46, 1576 (1974).
76. Коноплев Я. И., Шкатов Е. Ф., Щербакова О. Л.: *Мех. автоматиз. произ-ва*. 3, 27 (1975).
77. Gauthier M., Chamberland A.: *J. Electrochem. Soc.* 124, 1579 (1977).
78. Ecology Board, Inc., Chatsworth, Calif., USA.
79. Environmental Products, Whitaker Corp., Chatsworth, Calif., USA.
80. International Biophysics Corp., Irvine, Calif., USA.
81. Intersan Corp., Chatsworth, Calif., USA.
82. Joy Manufacturing Co., Los Angeles, Calif., USA.
83. Theta Sensors, Inc., Altadena, Calif., USA.
84. Blakell Ltd., Blandford Forum, Dorset, England.
85. Bionics Instruments Co., Ltd., Higasiyamato-City, Tokyo, Japan.
86. Broadley-James Corp., Santa Ana, Calif., USA.
87. Detection Instruments Ltd., Wokingham, Berkshire, England.
88. Riken Keiki Fine Instruments Co., Ltd., Tokyo, Japan.
89. Consolidated Electrodynamic Corp., Pasadena, Calif., USA.
90. Washburn H. W., Austin R. R.: *Air Pollution*, Proc. U. S. Techn. Conf. on Air Pollution, McGraw-Hill, New York 1952.
91. Adams D. F., Jensen G. A., Steadman J. P. e. a.: *Anal. Chem.* 38, 1094 (1966).
92. Klads P. J.: *Anal. Chem.* 33, 1851 (1961).
93. Adams D. F., Koope R. K.: *J. Air Pollut. Control Assoc.* 17, 181 (1967).
94. Váňa J.: *Gas and Liquid Analysers*, Elsevier, Amsterdam 1982.
95. Electronica, Prague, Czechoslovakia.
96. Tenygl J.: in West T. S. (ed.), *Ion-Selective Electrode Analysis*, International Review of Science, Butterworth, *Phys. Chem.*, Ser. 1, Vol. 12, 132 (1973).
97. Tenygl J.: *ibid.*, Ser. 2, Vol. 13, 1 (1976).
98. Young M., Driscoll J. N., Mahoney K.: *Anal. Chem.* 45, 2283 (1973).
99. Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A.: *Pure Appl. Chem.* 36, 473 (1973).
100. Krueger J. A.: *Anal. Chem.* 46, 1338 (1974).
101. Nash T.: *Air Water Pollut.* 8, 121 (1964).
102. Mascini M., Cremisini C.: *Chim. Ind. (Milan)* 62, 222 (1980).

103. Chemtrix, Inc., Hillsboro, Oreg., USA.
104. Lazar Research Lab., Los Angeles, Calif., USA.
105. Orion Res., Inc., Cambridge, Mass., USA.
106. Chiagneau M., Santarromana M.: *Rev. Ins. Fr. Pet.* **29**, 697 (1974).
107. Marshale G. B.: *Clean Air* **5**, 15 (1975).
108. Neuscheler R. C.: *Am. Soc. Testing Mater., Spec. Publ.* **555**, 9 (1974).
109. Energetic Science, Inc., Elmsford, N. Y., USA.
110. Sedlak J. M., Blurton K. F.: *Talanta* **23**, 445 (1976).
111. Comput-Electronic GmbH, Munich, FRG.
112. Hersch P., Deuringer R.: *Anal. Chem.* **35**, 897 (1963).
113. Harman J. H.: *Advan. Instrum.* **26**, Pt. 1, 554 (1971).
114. Allen J. D.: *Analyst* **99**, 765 (1974).
115. Tenygl J.: Czechoslovak Patent 164,600 (June 26, 1973).
116. Mast Development Co., Davenport, Iowa, USA.
117. Dynascience Comp., Chatworth, Calif., USA.
118. EnviroMetrics, Inc., Marina Del Rey, Calif., USA.
119. Geomet Inc., Pomona, Calif., USA.
120. Tenygl J.: Czechoslovak Patent 113,881 (Sept. 5, 1962).
121. Chemoproject, Prague, Czechoslovakia.
122. Barna C., Jasinski R.: *Anal. Chem.* **46**, 1834 (1974).
123. Jasinski R., Barna C., Trachtenberg I.: *J. Electrochem. Soc.* **121**, 1575 (1974).
124. Ferber B. I., Sharf F. A., Freedman R. W.: *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* **37**, 1 (1976).
125. Ovenden P. J.: *J. Electroanal. Chem.* **2**, 80 (1961).
126. Bay H. W., Blurton K. F., Lieb H. C., Oswin H. G.: *Am. Lab.* **4**, 57 (1972).
127. Blurton K. F., Bay H. W.: *Am. Lab.* **6**, 50 (1974).
128. Bay H. W., Blurton K. F., Sedlak J. M., Valentine A. M.: *Anal. Chem.* **46**, 1837 (1974).
129. Neutronics Ltd., Stansed, Essex, England.
130. Mine Safety Appliances Comp., Ltd., Shawhead, Coatbridge, England.
131. Bergman I.: *Ann. Occupational hyg.* **18**, 53 (1975).
132. Novák J. V. A.: *Chem. Listy* **49**, 277 (1955).
133. Hersch P., Sambucetti C. J.: Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Spectrosc., March 1963.
134. Intertech, Corp., Princeton, N. J., USA.
135. Freeman Laboratories, Inc., Rosemount, Ill., USA.
136. Rideal E. K., Evans U. R.: *Analyst* **38**, 352 (1913).
137. Haller J. F.: US Patent 2,651,612 (1953).
138. Fischer and Porter Comp., Warminster, PA 18974, USA.
139. Draeger Safety, Chesham, Bucks., England.
140. Kane P. O., Young J. M.: *J. Electroanal. Chem.* **75**, 255 (1971).
141. Fligier J., Czichon P., Gregorowicz Z.: *Anal. Chim. Acta* **118**, 145 (1980).
142. Vertes M. A., Oswin H. G.: US Patent 3,470,071 (1969).
143. Hollowell C. D., Gee G. Y., McLaughlin R. D.: *Anal. Chem.* **45**, 63 (1973).

## 9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕТЕКТОРЫ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ДРУГИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОТОЧНЫХ СИСТЕМ

*А. Троянек*

### 9.1. ВВЕДЕНИЕ

Во многих современных методах анализа конечная операция (детектирование) выполняется в проточных жидкостных системах, в которых компоненты смеси детектируются по зонам. Такой подход, в первую очередь, характерен для жидкостной хроматографии, непрерывного проточного прямого и титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к проточным детекторам, несколько различаются в зависимости от используемого метода анализа и типа аппаратуры.

### 9.2. ПРОТОЧНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Все варианты жидкостной хроматографии основаны на разделении во времени компонентов смеси в соответствии с различием их физико-химических свойств и их последующем детектировании в потоке подвижной фазы. В методе ВЭЖХ используются колонки с внутренним диаметром в несколько миллиметров и объемы пробы порядка десятков микролитров, поэтому элюируемые объемы растворов чрезвычайно малы, и для хорошего разделения компонентов смесей нужно использовать детекторы с малым внутренним объемом. Это требование еще более ужесточается при работе с микрокапиллярными колонками, имеющими внутренний диаметр от 50 до 200 мкм.

В жидкостной хроматографии используют как универсальные, так и специфические детекторы. Последние детектируют вещества по их конкретным параметрам (в основном фотометрические детекторы с переменной длиной волны, флуоресцентные и электрохимические детекторы). Возможности таких детекторов сопоставлены в ряде обзоров [1, 2].

В проточных анализаторах непрерывного действия пробы засасывают или инжектируют в поток жидкости, который транспортирует их к детектору. Во время переноса веществ их часто специально модифицируют различными способами [3—5]. Для точного установления времени протекания реакции и условий измерения важно, чтобы при работе с такими системами не было строгой регламентации скорости отклика детектора.

Непрерывное титрование в проточных жидкостных системах сочетает простоту оценки концентрации определяемого вещества, характерную для прямых методов, с точностью титриметрических методов. Все эти методы основаны на достижении эквивалентных соотношений определяемого вещества и титранта во время непрерывного смешения реагента и раствора пробы и различаются выбором переменных параметров, а также применяемой аппаратурой [6—9]. В таких системах широко используют электрохимические и, в частности, потенциометрические детекторы. И в этом случае остаются в силе не слишком строгие требования к скорости отклика детектора и, за отдельными исключениями [9], к его воспроизводимости.

### 9.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ

Из электрохимических методов (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия и методы высокочастотного импеданса) наиболее часто используют для детектирования в проточных системах первые два метода. Поэтому в настоящей главе обсуждаются именно эти проточные детекторы; информацию о других типах детекторов можно найти в обзорах [2, 10]. Свойства потенциометрических детекторов в основном зависят от свойств используемых электродов, из которых наиболее важны ИСЭ, обсуждаемые в гл. 6. Поэтому селективность, чувствительность и динамические характеристики электродов мало зависят от конструкции детектора с данным типом электрода. С другой стороны, основные свойства вольтамперометрических детекторов можно изменять в зависимости от экспериментальных условий и конструктивных особенностей детекторов.

#### 9.3.1. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

##### 9.3.1.1. Ионселективные электроды

ИСЭ можно успешно использовать в конструкциях детекторов с очень малыми внутренними объемами, но прямое включение ИСЭ в аналитические проточные системы все еще довольно ограничено [11, 12]. Благодаря высокой селективности с ИСЭ обычно определяют некоторые компоненты проб без предварительного разделения, но использование этих электродов в универсальных детекторах исключено. ИСЭ с жидкостными мембранами (например, для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ ) менее селективны, а скорость их отклика ниже, чем для ИСЭ с твердыми мембранами. Поэтому детекторы с ИСЭ, в основном, находят применение в ионообменной и гель-хроматографии [2] и значительно реже — в жидкостной хроматографии.

Хотя медленный отклик электрода является принципиальным недостатком с точки зрения конструирования сенсорных систем, этот эффект может быть в значительной степени скомпенсирован соответствующей обработкой сигнала [13]. Как уже отмечалось, воспроизводимое значение потенциала в непрерывных проточных анализаторах можно измерять даже в нестационарных условиях, и в течение 1 ч в таких системах можно проанализировать свыше 100 проб.

Прямые определения с использованием ИСЭ чаще всего проводят для проб природных объектов, когда оценка активности контролируемого иона важнее, чем определение общего содержания элемента или функциональной группы соединения, например при определении кальция [14] и калия [15] в проточных системах. Трудности, вызванные присутствием высокомолекулярных соединений, адсорбирующихся на поверхности электрода и изменяющих потенциал жидкостного соединения, в значительной степени устраняются при использовании ячейки, представленной на рис. 9.1, *а*. Электролит подводят непосредственно к отверстию электрода сравнения, исключая тем самым контакт пробы с жидкостным соединением и стабилизируя потенциал последнего [16]. Детекторы с тангенциальным потоком анализируемого раствора относительно ИСЭ имеют ничтожный эффективный внутренний объем (5—10 мкл) и дают хорошие результаты по точности при определении нитратов в экстрактах ионов и в сточных водах, при определении нитратов и калия в удобрениях и т. д. При использовании в детекторе двух ИСЭ, расположенных каскадом (рис. 9.1, *б* [17]), можно одновременно определять два компонента пробы.

Самым распространенным сенсором при проточном титровании является ИСЭ. Например, при титровании галогенид-ионов электрогенерированными ионами  $Ag^+$  [18] индикация конечной

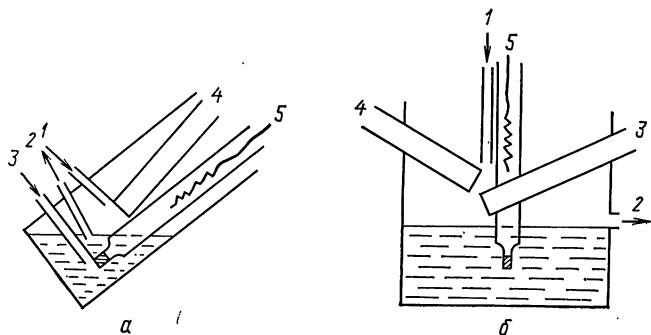


Рис. 9.1. Потенциометрические детекторы:

*а* — детектор для работы с природными пробами [16]; *б* — детектор с двумя разными ИСЭ [17]; 1 — контролируемый раствор; 2 — сток раствора; 3 — вспомогательный электрод; 4 — ИСЭ; 5 — электрод сравнения

точки титрования галогенидными ИСЭ дает хорошие по точности результаты. Титриметрическое определение кальция с помощью ЭДТА можно выполнить в варианте проточно-инжекционного анализа (ПИА) с  $\text{Ca}^{2+}$ -ИСЭ и т. д. Представляет интерес использование ИСЭ в проточном детекторе с регистрацией отклика на изменение содержания и титранта и титруемого вещества [7].

Наряду с обычными ИСЭ, используют и их специальные варианты, например ИСЭ с малой площадью поверхности [19], с относительно быстрым откликом [20], или с протоком раствора [21].

Селективность ИСЭ можно значительно улучшить, помещая дополнительную мембрану над мембраной электрода, получая при этом газовый зонд или ферментный потенциометрический сенсор.

Газовые зонды дают отклик на изменение состава газовой фазы за счет реакции определяемого компонента с тонкой пленкой электролита между мембраной ИСЭ и дополнительной мембраной, проницаемой для определенных компонентов анализируемого газа. В электродах с воздушным зазором пористую мембрану на поверхности электрода, пропитанную раствором электролита, отделяют от контролируемой среды прослойкой воздуха и поэтому для сенсорной мембраны прямой контакт с материалом пробы исключен, что следует отнести к большим преимуществам при работе с природными объектами.

В ферментных сенсорах поверх мембраны ИСЭ имеется тонкий слой иммобилизованного фермента. Анализируемый субстрат диффундирует через этот слой с последующим детектированием ИСЭ продуктов реакции. На практике ограничения таких сенсоров обусловлены использованием ферментных реакций, сопровождающихся изменением концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , а также эффектом памяти и очень медленным откликом. Поэтому сочетание ИСЭ с селективной ферментной реакцией, основанное на детектировании продуктов этой реакции вдали от поверхности сенсора [22, 23], предпочтительно проводить в проточных системах. Слой фермента на поверхности ИСЭ иногда заменяют слоем специально подобранных живых микроорганизмов [24—26].

### *9.3.1.2. Редокс-электроды*

Простое измерение редокс-потенциалов проб как аналитических сигналов в проточных системах практикуется редко. Гораздо чаще редокс-потенциал измеряют в условиях непрерывного титрования в проточных анализаторах. В ПИА обычно имеют дело с косвенными измерениями, основанными на изменении потенциала редокс-системы в растворе-носителе [27].

В сочетании с ферментными системами редокс-измерения приобретают селективный характер [28]. Существуют ферментные редокс-электроды, аналогичные ферментным сенсорам с ИСЭ [29].

### *9.3.1.3. Электроды второго рода*

Электроды второго рода более селективны по сравнению с инертными редокс-электродами. Однако с их помощью можно детектировать всего несколько ионов, а если быть совсем точными, то только галогенид-ионы. Концентрацию этих ионов оценивают или по изменению потенциала электрода при замене раствора сравнения на раствор пробы, или по равновесному напряжению на ячейке, один электрод который помещен в поток раствора пробы, а другой, точно такой же, — в поток раствора сравнения. Чаще всего используют пористые электроды, так как они имеют большую площадь поверхности и поэтому меньше поляризуемы. Из-за медленной стабилизации потенциала (порядка нескольких минут) электроды второго рода в проточных системах не имеют серьезного практического применения.

## 9.3.2. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ

Наиболее важными свойствами вольтамперометрических детекторов, влияющими на выбор условий эксперимента и конструкцию детектора, следует считать селективность, чувствительность, линейный динамический интервал, стабильность отклика и его воспроизводимость и динамические свойства детектора.

### *9.3.2.1. Селективность*

Вольтамперометрические детекторы, как правило, селективны к определяемому веществу, и их огромным преимуществом является возможность варьировать селективность детектирования, изменяя потенциал рабочего электрода.

Измерение тока при заданном потенциале (амперометрия) продолжает оставаться одним из наиболее важных методов контроля. Для повышения селективности детектирования преимущественно используют методы, дающие пикообразный отклик: дифференциальную импульсную, переменнотокковую и квадратно-волновую вольтамперометрию и др. Во многих случаях в этих методах можно выбрать такую постоянно-токковую составляющую поляризующего потенциала, чтобы детектирование определяемого компонента проходило с максимальной чувствительностью при минимальных помехах со стороны сопутствующих компонентов пробы. В отличие от постоянно-токковой амперометрии, где селективность всегда снижается с ростом приложен-



ного потенциала, в переменнo-токовых методах не имеет значения, протекает ли электродная реакция с участием определяемого компонента при потенциалах отрицательнее или положительнее потенциалов электропревращения мешающих компонентов. Использование переменнo-токовых методов с постоянно-токовой составляющей потенциала обладает рядом недостатков: для детектирования нескольких компонентов необходимо повторять измерения при разных потенциалах; отклик зависит от точности задания потенциала, которая на практике подвержена влияниям флуктуаций потенциала электрода сравнения и потенциала жидкостного соединения.

По указанным причинам оптимальное использование импульсных и переменнo-токовых методов предполагает периодическое или непрерывное изменение потенциала рабочего электрода в пределах заранее заданного интервала значений. Этим удастся существенно повысить селективность, например, в жидкостной хроматографии, когда непрерывное разделение определяемых компонентов во времени сопровождается непрерывным разделением их по потенциалам [30, 31].

### *9.3.2.2. Чувствительность*

Чувствительность определяется как тангенс угла наклона зависимости отклика детектора от концентрации определяемого вещества. Для вольтамперометрических детекторов чувствительность является функцией рабочего потенциала, скорости потока пробы и площади поверхности электрода. Важность выбора рабочего потенциала очевидна и не требует дальнейшего обсуждения. Поскольку фарадеевский ток возрастает с увеличением скорости потока раствора и площади поверхности электрода, представлялось оправданным использовать эти факторы для повышения чувствительности измерений, однако проблема оказалась гораздо сложнее, чем может показаться на первый взгляд.

Возможности увеличения скорости потока в аналитических системах на практике ограничены. В жидкостных хроматографах скорость потока подвижной фазы определяется главным образом оптимальными условиями разделения на колонке, а в непрерывно действующих анализаторах возрастание скорости потока приводит к увеличению расхода реагентов и повышению давления в трубопроводах. Эффективнее увеличивать скорость течения жидкости только в непосредственной близости электрода; такой тип детекторов обсуждается ниже.

Что же касается результирующего влияния увеличения площади поверхности рабочего электрода, то следует помнить, что для практики не столь уж важно увеличение собственно аналитического сигнала, которое легко достигается электротехниче-

ским усилением. Реально достижимая чувствительность определяется отношением сигнал/шум (шум — любой выходной сигнал, не несущий информации о входной функции, т. е. о концентрации). Поскольку в вольтамперометрических детекторах амплитуда шума возрастает пропорционально площади поверхности электрода, а амплитуда фарадеевского сигнала пропорциональна этому параметру в степени меньше единицы, то с увеличением площади поверхности электрода обычно ухудшается соотношение сигнал/шум и соответственно уменьшается реальная чувствительность определений. Преимущества малой площади в вольтамперометрических и полярографических детекторах можно считать доказанными, поскольку оптимальное соотношение сигнал/шум достигнуто для маленьких ртутных капелек, вытекающих из горизонтального капилляра [32].

При использовании импульсных и переменного-токовых методов повысить соотношение сигнал/шум по сравнению с постоянно-токовой вольтамперометрией удастся весьма редко [33, 34]. Этот факт, по-видимому, можно связать с неудачной геометрией применяемых электродов, приводящей к высоким значениям постоянной времени детекторов (см. ниже).

#### *9.3.2.3. Линейность динамического интервала*

В литературе [1, 2] утверждается, что линейность динамического интервала отклика вольтамперометрических детекторов обычно составляет пять порядков величины. Такая сравнительно большая протяженность сопоставима со значением интервала других детекторов (УФ —  $\approx 5 \cdot 10^3$ , рефрактометрический  $\approx 10^3$ , флуоресцентный  $\approx 10^3$ — $10^6$ ), но указанного интервала можно достичь только при соответствующей конструкции детектора. На практике довольно распространены упрощенные конструкции, игнорирующие основные требования к нормальному функционированию потенциостатической схемы. Электрод сравнения (а иногда вспомогательный электрод) часто помещают в сосуд, в который стекает электролит, прошедший ячейку с рабочим электродом. В таких случаях трехэлектродная схема теряет свой смысл, и электроды сравнения обязательно должны иметь высокое внутреннее сопротивление. При этом градуировочные кривые часто нелинейны из-за нарушения стабильности потенциала с ростом определяемых концентраций, т. е. при больших значениях тока.

#### *9.3.2.4. Стабильность и воспроизводимость отклика*

Эти параметры, как правило, являются самым уязвимым местом вольтамперометрических детекторов, так как они непосредственно связаны с активностью поверхности электрода. Электрод

находится в прямом контакте с анализируемой средой и часто пассивируется, постепенно теряя свою активность. Разработано множество способов для предотвращения падения активности электрода, но ни один из них не стал универсальным и достаточно надежным. Естественно, что для детекторов с р. к. э. отмеченные выше недостатки нетипичны.

### *9.3.2.5. Динамическое поведение отклика детектора*

Динамическое поведение детектора, отражающее скорость изменения его отклика, является сложным свойством всей системы детектирования, а не только одного детектора. Как упомянуто выше, в жидкостной хроматографии и в непрерывно действующих анализаторах определяемые вещества распределены по более или менее разграниченным зонам, перемещающимся вместе с потоком жидкости. Поэтому выходные сигналы детектора и регистрируются обычно в виде пиков. Динамический отклик детектирующей системы ограничивает частоту, с которой зоны могут поступать в детектор. Поэтому скорость, с которой аналитическая система позволяет получать независимые данные о концентрации компонентов, ограничена расширением пика вследствие медленного отклика детекторной системы. Общее расширение пика определяется вкладом отдельных последовательно проявляющихся факторов [35].

Вклад электроники (схем обработки и регистрации сигнала) в этот эффект часто оценивают по результату наложения на вход системы эталонного сигнала, но достаточно часто этот вклад можно предсказать по известным постоянным времени элементов электронной схемы.

Скорости электрохимических реакций в вольтамперометрических детекторах обычно достаточно высоки, и общее расширение пика определяется, главным образом, дисперсией зоны в подводящих коммуникациях и внутри детектора. Показано, что при прохождении пробы через узкую трубку дисперсия зоны увеличивается пропорционально длине трубки и четвертой степени ее радиуса. Поэтому коммуникации должны иметь малый внутренний диаметр (0,5 и даже 0,25 мм) и минимальную длину. Расширение зоны внутри детектора зависит не только от его внутреннего объема (рассматриваемого часто как единственный доминирующий параметр), но и от профиля скорости потока жидкости, внутренней формы детектора, вида сенсора и т. д. Общий эффект устройства детектора трудно предсказать, так как профиль скорости потока и эффективный внутренний объем часто неизвестны. Однако в некоторых простых случаях можно рассчитать ориентировочные оценки и сопоставить их с полученными на реальных системах [36].

### 9.3.2.6. Детекторы

Существует множество проточных вольтамперометрических детекторов, конструкция которых в основном определяется материалом рабочего электрода.

#### 9.3.2.6.1. Детекторы с ртутными электродами

Несмотря на ряд неудобств, связанных с применением ртути, ртутные электроды получили самое широкое распространение. Эти электроды характеризуются протяженным интервалом катодной поляризации, возможностью использования огромного экспериментального материала, накопленного со времени изобретения полярографии, и получения в лице р.к.э. практически идеального сенсора.

Последний электрод имеет непрерывно обновляющуюся поверхность; загрязнение р.к.э. и его пассивация в значительной мере подавлены. С другой стороны, периодическое капание ртути сопровождается осцилляциями тока, вносящими вклад в значение шума и осложняющими обработку полярограмм и сигналов. Для подавления осцилляций используют различные виды фильтрования. Как уже отмечалось, любой эффективный фильтр искажает регистрируемые кривые и уменьшает скорость отклика, т. е. его введение эквивалентно введению дополнительной постоянной времени в схему детектирования. Поэтому осцилляции лучше всего устранять стробированием тока в конце времени жизни капли с помощью механического молоточка или изменения частоты вспомогательных импульсов потенциала, налагаемых на электрод. Последний метод основан на зависимости поверхностного натяжения ртути от потенциала [37]. При наложении импульса потенциала в конце времени жизни капли поверхностное натяжение ртути резко уменьшается и капля отрывается. Другой подход к стробированию тока использован в детекторе пиков тока с периодической коррекцией нуля. Этот подход не требует синхронизации мгновенного значения тока с моментом отрыва капли [38].

Проточный полярографический детектор появился в 1950-х годах и использовался в методе, названном хроматополярографией [39], а также в конструкциях автоматических анализаторов. В последующих разработках проточные детекторы становились все более непохожими на детекторы стационарных растворов. Первые полярографические проточные детекторы имели ячейки с объемом в несколько миллилитров, допускающим введение электродов нормальных размеров. Однако нарастающая миниатюризация, вызванная ростом требований к габаритам детектора, привела к осложнениям, связанным с размещением электродов в ячейках и их геометрическими размерами. Эти

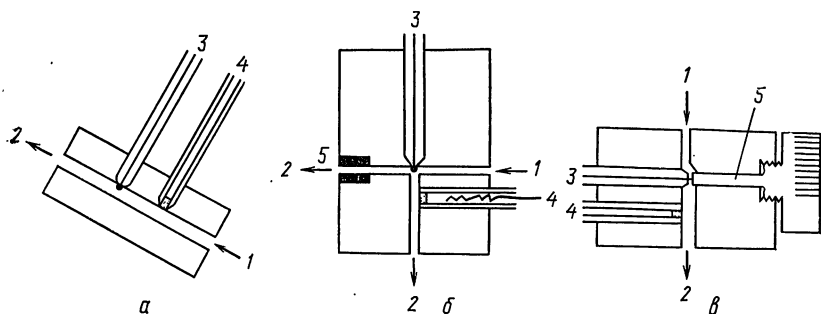


Рис. 9.2. Полярографические детекторы:

а — [40] (1 — контролируемый раствор, 2 — сток, 3 — р. к. э., 4 — электрод сравнения); б — [41]; (5 — вспомогательный электрод); в — [42]; (5 — подвижный шток)

трудности были удовлетворительно решены уже в одном из первых детекторов [40], в котором конический капилляр р.к.э. и электрод сравнения размещали последовательно относительно движения потока раствора под прямым углом к его направлению (рис. 9.2, а). Благодаря конической форме капилляра удалось получить детектор с внутренним объемом от 2 до 6 мкл [41]; схема детектора представлена на рис. 9.2, б. Разделение анализируемого раствора вблизи рабочего электрода на два потока обеспечило электролитический контакт р.к.э. с трубчатым электродом сравнения и вспомогательным электродом. Важным моментом в конструировании детекторов стало внедрение р.к.э. с очень коротким периодом капания; это достигалось за счет горизонтального расположения капилляра, увеличения скорости потока жидкости, а также модифицирования внутреннего объема, что в совокупности привело к уменьшению зависимости сигнала тока от скорости потока жидкости и эффективному подавлению амплитуды осцилляций тока. Схема детектора, наделенного этими важными свойствами, представлена на рис. 9.2, в [42]. Подвижный пистон расположен напротив отверстия горизонтального капилляра и расстояние между ними можно изменять произвольно. Период капания ртути очень мал ( $\approx 50$  мс) и его можно до определенной степени регулировать, варьируя это расстояние. Ток стробируется на относительно высокой частоте, благодаря чему его значение точно отражает распределение концентрации вблизи р.к.э.; осцилляции подавляются даже в случае регистратора с обычной постоянной времени. Детекторы такого типа выпускаются серийно [43].

Тенденция разработок детекторов с короткими периодами капания ртути обсуждена в работах [36, 44]. Короткий период капания достигается благодаря горизонтальному расположению конического капилляра; иногда для этого жидкостное соединение электрода сравнения размещают против капилляра. Благо-

даря этому можно достичь малого внутреннего объема детектора при минимальных искажениях потока анализируемого раствора.

Полярографический детектор PAR-310 фирмы Princeton Applied Research (США) очень прост по конструкции. Трех-электродная система помещена в ячейку, заполненную соответствующим фоновым электролитом и в сущности не отличается от ячеек для стационарных растворов. Анализируемый раствор подводят через трубку к поверхности р. к. э. и определяемые компоненты детектируют в отсутствие влияния компонентов фонового электролита, так как экранирования рабочего электрода протекающим раствором не происходит и при этом отпадает необходимость в удалении кислорода из раствора.

Во всех описанных полярографических детекторах используют р. к. э. со стеклянным капилляром, а сами детекторы являются проточными вариантами классических ячеек. Иной принцип использован в детекторе, основанном на введении анализируемого раствора через пористую перегородку в пространство, заполненное ртутью [45]. В таком детекторе не используется стеклянный капилляр, и он имеет быстрый отклик.

Детекторы со статическими ртутными электродами (СтРЭ) аналогичны детекторам с твердыми электродами и их используют в исключительных случаях, когда, например, необходимо работать при высоких отрицательных потенциалах или материал электрода реагирует с определяемым веществом (например, при детектировании некоторых серосодержащих веществ) и т. д. Новые возможности использования СтРЭ в проточных детекторах открылись после того, как был налажен серийный выпуск этих электродов, что позволило конструировать детекторы, в которых поверхность сенсора можно обновлять периодически или спустя заданный промежуток времени.

#### *9.3.2.6.2. Детекторы с твердыми электродами*

**Пористые электроды.** В детекторах с пористыми электродами анализируемый раствор протягивают через электрод [46]. Поскольку площадь поверхности электрода велика, обычно получают большие отклики тока, однако при этом регистрируют и высокие фоновые токи. По этой причине, а также из-за отсутствия способа механической очистки электродной поверхности, такие детекторы редко применяют в аналитической практике. Основным материалом для пористых электродов в настоящее время служит сетчатый стеклоуглерод (ССУ). Простейший детектор имеет вид колонки, заполненной ССУ, нижняя часть которой погружена в ячейку с двумя другими электродами [47]. В более сложных детекторах распределение потенциала внутри электрода более однородное; эти детекторы служат как для

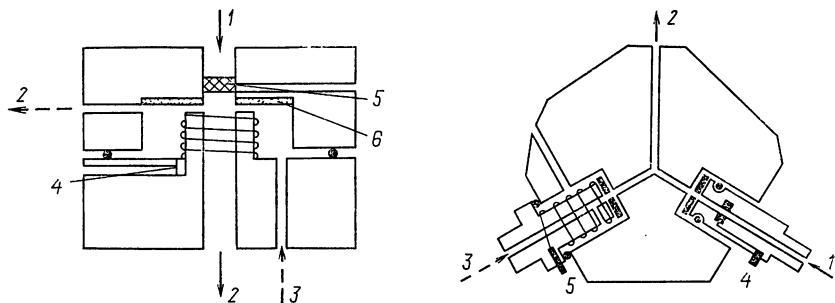


Рис. 9.3. Детектор с пористым электродом [48]:

1 — контролируемый раствор; 2 — сток; 3 — электролит электрода сравнения; 4 — токоподвод электрода сравнения; 5 — токоподвод рабочего электрода; 6 — ионообменная мембрана

Рис. 9.4. Детектор с трубчатым электродом [49]:

1 — контролируемый раствор; 2 — сток; 3 — электролит электрода сравнения; 4 — токоподвод рабочего электрода; 5 — токоподвод электрода сравнения

вольтамперометрических, так и для кулонометрических измерений (рис. 9.3) [48].

**Трубчатые электроды** — трубки из электропроводящего материала, внутренняя стенка которых служит рабочей электродной поверхностью. Несмотря на простоту и превосходные гидродинамические показатели, такие электроды редко находят практическое применение в детекторах малого внутреннего объема (из-за трудностей очистки и полировки рабочей поверхности). В этом плане интересен детектор фирмы Chromatix (США), содержащий трубчатые электроды из графитопластика, которые при необходимости просто заменяют.

На рис. 9.4 показан детектор с проточным жидкостным соединением между электродами, который может быть использован, например, в режиме модуляции скорости потока анализируемой жидкости [49]. Переменно-токовый сигнал выделяется полосовым фильтром, что улучшает чувствительность детектирования в результате подавления неконвективных составляющих тока.

Детектор с трубчатым электродом, который имеет перемешивающее устройство внутри трубки и обеспечивает турбулентность потока жидкости [50], аналогичен детекторам с вращающимся рабочим электродом, которые будут рассмотрены ниже.

**Системы типа «отражающая стенка» (wall-jet) и тонкослойные системы.** В жидкостной хроматографии, где главным требованием является минимальный внутренний объем детектора, широкое применение нашли электроды типа «отражающая стенка» и тонкослойные электроды.

В системе «отражающая стенка» (рис. 9.5) струю анализируемого раствора направляют через сопло под прямым углом

на поверхность электрода. Интенсивный массоперенос обеспечивает высокую чувствительность измерений, а влияние ПАВ подавлено, так как поток жидкости механически частично удаляет ПАВ с поверхности электрода. Возможности такого детектора во многом зависят от диаметров сопла и электрода, а также от их взаимного расположения [51]. Расстояние сопла от электрода определяет внутренний объем детектора и влияет на соотношение сигнал/шум [41].

В тонкослойных детекторах толщина слоя жидкости в основном определяется толщиной пластиковой прокладки между двумя изолирующими блоками, в один из которых встроен рабочий электрод. На рис. 9.6 показан только вид рабочего объема тонкослойного детектора с электродом сравнения и вспомогательным электродом, вынесенными за пределы схемы. При работе с низкими токами (на уровне наноамперов) и при невысоких требованиях к скорости установления приложенного потенциала не возникает осложнений, связанных с неудачным расположением электродов. Так как подобные детекторы имеют малый внутренний объем, они могут содержать один или несколько рабочих электродов. Детекторы с двумя рабочими электродами, расположенными последовательно по ходу потока, позволяют, например, селективно детектировать продукты электродной реакции, протекающей на предшествующем электроде. Детекторы с двумя рабочими электродами, соединенными параллельно течению раствора, при наложении различных потенциалов позволяют детектировать различные компоненты анализируемой смеси и т. д. [52—54]. Для современных тонкослойных детекто-

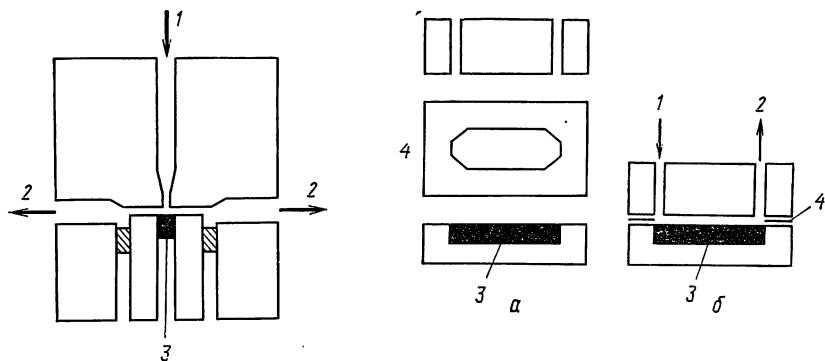


Рис. 9.5. Детектор типа «отражающая стенка» [41]:

1 — контролируемый раствор; 2 — сток и жидкостное соединение электрода сравнения и вспомогательного электрода; 3 — токоподвод рабочего электрода

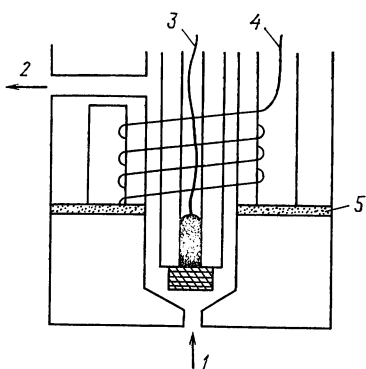
Рис. 9.6. Рабочая поверхность тонкослойного детектора:

а — детализированный чертеж; б — сборочный чертеж; 1 — контролируемый раствор; 2 — сток и жидкостное соединение вспомогательного электрода и электрода сравнения; 3 — токоподвод рабочего электрода; 4 — тефлоновая прокладка



Рис. 9.7. Детектор с вращающимся пористым дисковым электродом [60]:

1 — контролируемый раствор; 2 — сток; 3 — токоподвод рабочего электрода; 4 — токоподвод электрода сравнения; 5 — ионообменная мембрана



ров и детекторов типа «отражающая стенка» [55—57] характерна симметрия расположения электродов, и они могут быть использованы в переменноточковых и импульсных методах.

### Вращающиеся электроды.

Введение в детекторы движущихся механических частей усложняет их конструкцию и обслуживание, но это может в то же время стать источником ряда преимуществ при решении определенных аналитических задач. Детекторы с вращающимся (обычно дисковым) электродом дают возможность работать с высокой чувствительностью даже при низких скоростях потока, что существенно при использовании в проточных анализаторах, в которых снижение скорости потока приводит к экономии реактивов. Более того, сигнал тока перестает зависеть от скоростей потока раствора пробы при обычных режимах работы [58, 59].

В детекторе, схема которого представлена на рис. 9.7, использован вращающийся дисковый электрод с ССУ, в котором высокая чувствительность измерений достигается сочетанием эффективного массопереноса с большой площадью поверхности электрода. Фоновый ток подавляется «методом импульсного вращения», при котором скорость вращения периодически изменяют на одно из двух заданных значений, а измеряют разность соответствующих токов [60]. Аналогично методу модуляции потока, в этом случае подавлены неконвективные составляющие тока, являющиеся весомой частью фонового тока.

## 9.4. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТОЧНЫХ ДЕТЕКТОРОВ

Потенциометрические и вольтамперометрические детекторы специфичны по определяемому веществу. Их главные достоинства — высокая чувствительность и возможность детектирования множества веществ в соответствии с электрохимическим поведением последних. Как следует из примеров, приведенных выше, потенциометрические детекторы, за исключением ферментных, применимы для детектирования только неорганических ионов, и поэтому они используются главным образом в непрерывно дей-

ствующих проточных анализаторах и титраторах. Вольтамперометрические детекторы более универсальны. При рациональном выборе обсужденных выше параметров, включая состав фонового электролита и материал рабочего электрода, можно детектировать огромное количество неорганических и органических веществ.

Среди неорганических веществ особенно важно определение ионов тяжелых металлов (Cu, Cd, Pb, Fe, Ni и т. д.) [61, 62]. Однако вольтамперометрические детекторы используют преимущественно в жидкостной хроматографии, в первую очередь для детектирования органических веществ, имеющих электроактивные группы или связи.

К веществам, способным к электровосстановлению, следует отнести, например, хиноны, олефины, нитро-, нитрозо- и азосоединения, насыщенные и ароматические кетоны, альдегиды, оксимы, имины, гидразоны, галогенсодержащие, серосодержащие, некоторые гетероциклические и металлоорганические соединения и т. д. [63]. Ароматические амины, фенолы, аминифенолы, еноляты, металлоорганические, азо- и гидразосоединения, дисульфиды и др., как правило, способны к быстрому анодному окислению [64]. Отдельную группу составляют соединения, детектируемые благодаря их способности к адсорбции на поверхности электрода, и в том числе различные ПАВ [65].

Обилие опубликованных результатов показывает, что наиболее развитой областью практического применения вольтамперометрического детектирования в проточных системах следует считать клинический и биохимический анализ.

С позиций охраны окружающей среды следует отметить применение вольтамперометрических детекторов для определения пестицидов [66—68], различных нитросоединений [69—71], бензидина [72] и ароматических аминов [73] в объектах окружающей среды. Описано селективное детектирование фенольных соединений, в том числе хлорированных производных [74—76] и фенольных стимуляторов роста в биологических материалах. Удачным примером реализации высокой чувствительности вольтамперометрического детектирования является определение хлоранилина и его метильных производных в атмосфере промышленных предприятий. В этом случае предел обнаружения оказался на два порядка ниже, чем при использовании фотометрического детектора.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Váradi M., Balla J., Pungor E.: *J. Pure Appl. Chem.* 51, 1175 (1979).
2. Štulík K., Pačáková V.: *J. Electroanal. Chem.* 129, 1 (1981).
3. Snyder L., Levine J., Stoy R., Conetta A.: *Anal. Chem.* 48, 942A (1976).
4. Růžicka J., Hansen E. H.: *Flow Injection Analysis*, J. Wiley, New York 1981.

5. Trojáněk A.: *Chem. Listy* 75, 1020 (1981).
6. Nagy G., Fehér Zs.: *Anal. Chim. Acta* 91, 87 (1977).
7. Fleet B., Ho A. Y. W.: *Anal. Chem.* 46, 9 (1974).
8. Růžicka J., Hansen E. H., Mosbaek H.: *Anal. Chim. Acta* 92, 235 (1977).
9. Blaedel W. J., Laessig R. H.: *Anal. Chem.* 37, 332, 1255, 1650 (1965).
10. Rucki R. J.: *Talanta* 27, 147 (1980).
11. Veselý J., Weiss D., Stulik K.: *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, E. Horwood, Chichester 1978.
12. Koryta J.: *Anal. Chim. Acta* 61, 329 (1972); 91, 1 (1972); 111, 1 (1979).
13. Skogberg D., Richardson R., Blaszczak T.: *Anal. Chem.* 51, 2054 (1979).
14. Maier H., Röckel A., Heidland A. e. a.: *Res. Exp. Med.* 172, 75 (1978).
15. Schindler J. G., Riemann W., Schäl W.: *Biomed. Technik* 21, 135 (1976).
16. Hansen E. H., Růžicka J., Ghose A. K.: *Anal. Chim. Acta* 100, 151 (1978).
17. Růžicka J., Hansen E. H., Zagatto E. A.: *Anal. Chim. Acta* 88, 1 (1977).
18. Nagy G., Fehér Zs., Tóth K., Pungor E.: *Anal. Chim. Acta* 91, 97 (1977).
19. Fehér Zs., Nagy G., Tóth K., Pungor E.: *Anal. Chim. Acta* 98, 193 (1978).
20. Van der Linden W. E., Oostervink R.: *Anal. Chim. Acta* 101, 419 (1978).
21. Blaedel W. J., Dinwiddie D. E.: *Anal. Chem.* 47, 1070 (1975).
22. Růžicka J., Hansen E. H., Ghose A. K., Mottola H. A.: *Anal. Chem.* 51, 199 (1979).
23. Mascini M., Giardini R.: *Anal. Chim. Acta* 114, 329 (1980).
24. Kobos R. K., Rice D. J., Flournoy D. S.: *Anal. Chem.* 51, 1122 (1979).
25. Hikuma M., Obana H., Yasuda T. e. a.: *Anal. Chim. Acta* 116, 61 (1980).
26. Matsumoto K., Seijo H., Watanabe W., Karube I. e. a.: *Anal. Chim. Acta* 105, 429 (1979).
27. Karlberg B., Thelander S.: *Analyst* 103, 1154 (1978).
28. Gorton L., Bhatti K. M.: *Anal. Chim. Acta* 105, 43 (1979).
29. Shinbo T., Sugiura M., Kamo N.: *Anal. Chem.* 51, 100 (1979).
30. Samuelson R., O'Dea J., Osteryoung J.: *Anal. Chem.* 52, 2215 (1980).
31. Trojáněk A., De Jong H. G.: *Anal. Chim. Acta* 141, 115 (1982).
32. Hanekamp H. B., van Nieuwkerk H. J.: *Anal. Chim. Acta* 121, 13, (1980).
33. Hanekamp H. B., Voogt W. H., Frei R. W., Bos P.: *Anal. Chem.* 53, 1362 (1981).
34. Swartzfager D. C.: *Anal. Chem.* 48, 2189 (1976).
35. Poppe H.: *Anal. Chim. Acta* 114, 59 (1980).
36. Hanekamp H. B., Bos P., Brinkman U. A. Th., Frei R. W.: *Z. Anal. Chem.* 297, 404 (1979).
37. Hanekamp H. B., Voogt W. H., Bos P.: *Anal. Chim. Acta* 118, 73 (1980).
38. Trojáněk A., Holub I.: *Anal. Chim. Acta* 110, 161 (1979).
39. Kemula W.: *Rocz. Chem.* 26, 281 (1952).
40. Blaedel W. J., Strohl J. H.: *Anal. Chem.* 36, 445 (1964).
41. Fleet B., Little C. J.: *J. Chromatogr. Sci.* 12, 747 (1974).
42. Michel L., Zátka A.: *Anal. Chim. Acta* 105, 109 (1979).
43. Sola-Tacussel, DELC Electrochemical Detection System for HPLC, 1981 (manufacturer's literature).
44. Kutner W., Debowski J., Kemula W.: *J. Chromatogr.* 191, 47 (1980).
45. Trojáněk A., Křestan L.: *J. Liq. Chromatogr.* 6, 1759 (1983).
46. Островидов Е. А.: *ЖАХ* 37, 1703 (1982).
47. Strohl A. N., Curran D. J.: *Anal. Chem.* 51, 353 (1979).
48. Strohl A. N., Curran D. J.: *Anal. Chem.* 51, 1045 (1979).
49. Blaedel W. J., Yim Z.: *Anal. Chem.* 52, 564 (1980).
50. Blaedel W. J., Schieffer G. W.: *Anal. Chem.* 46, 1564 (1974).
51. Yamada J., Matsuda H.: *J. Electroanal. Chem.* 44, 189 (1973).
52. MacCrehan W. A., Durst R. A.: *Anal. Chem.* 53, 1700 (1981).
53. Roston D. A., Kissinger P. T.: *Anal. Chem.* 54, 429 (1982).
54. Roston D. A., Shoup R. E., Kissinger P. T.: *Anal. Chem.* 54, 1417A (1982).
55. Schieffer G. W.: *Anal. Chem.* 52, 1994 (1980).
56. Stulik K., Pacáková V.: *J. Chromatogr.* 208, 269 (1981).

57. Štulík K., Pacáková V., Starková B.: *J. Chromatogr.* **213**, 41 (1981).
58. Brunt K., Bruins C. H. P., Doornbos D. A., Oosterhuis B.: *Anal. Chim. Acta* **114**, 257 (1980).
59. Oosterhuis B., Brunt K., Westerink B. H. C., Doornbos D. A.: *Anal. Chem.* **52**, 203 (1980).
60. Blaedel W. J., Wang J.: *Anal. Chim. Acta* **116**, 315 (1980).
61. Joynes P. L., Maggs R. A.: *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 427 (1970).
62. Слезко Н. И., Чашина О. В., Сынова А. Г. *Заводск. лаб.* **41**, 13 (1975).
63. Zuman P., Perrin C. L.: *Organic Polagraphy*, J. Wiley, New York 1969.
64. Weinberg N. L., Weinberg H. R.: *Chem. Rev.* **68**, 449 (1968).
65. Lankelma J. L., Poppe H.: *J. Chromatogr. Sci.* **14**, 310 (1976).
66. Koen J. G., Huber J. F. K., Poppe H., den Boef G.: *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 192 (1970).
67. Anderson J. L., Chesney D. L.: *Anal. Chem.* **52**, 2156 (1980).
68. Mayer W. J., Greenberg M. S.: *J. Chromatogr.* **208**, 295 (1981).
69. Kemula W., Sybilska D.: *Anal. Chim. Acta* **38**, 97 (1967).
70. Wasa T., Musha S.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 2176 (1975).
71. Bratin K., Kissinger P. T., Briner R. C., Bruntlett C. S.: *Anal. Chim. Acta* **130**, 295 (1981).
72. Armentrout D. N., Cutie S. S.: *J. Chromatogr. Sci.* **18**, 370 (1980).
73. Rice J. R., Kissinger P. T.: *Environ. Sci. Technol.* **16**, 263 (1982).
74. Armentrout D. N., McLean J. D., Long N. W.: *Anal. Chem.* **51**, 1039 (1979).
75. Weisshaar D. E., Tallman D. E.: *Anal. Chem.* **53**, 1809 (1981).
76. Shoup R. E., Mayer G. S.: *Anal. Chem.* **54**, 1164 (1982).

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Л. Шерак

### 10.1. ВВЕДЕНИЕ

Кислород — один из важнейших компонентов атмосферы, поскольку он необходим для существования биосферы Земли в ее нынешнем состоянии, когда аэробы составляют подавляющее число организмов, от одноклеточных до человека. Ни один из этих организмов не может существовать без кислорода и потому постоянно нуждается в зеленых растениях, которые играют важнейшую и, вероятно, уникальную роль в развитии жизни на Земле, аккумулируя солнечную энергию путем фотосинтеза. Этот сложный процесс, который можно рассматривать как редчайший пример абсолютно безотходной технологии, приводит к выделению кислорода как побочного продукта в синтезе сложнейших органических соединений из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при формировании биомассы. Животные активно потребляют кислород, одновременно генерируют  $\text{CO}_2$  и поэтому приносят пользу растениям, снабжая их значительным количеством основного «строительного» материала. Растения тоже потребляют кислород респиративным путем, иногда даже в условиях фотосинтеза, но чаще

всего этот процесс протекает в темноте или при малой интенсивности излучения, активирующего фотосинтез. Следовательно, в определенных условиях растения превращаются из «поставщика» кислорода в его частичного или оптового «потребителя», одновременно выделяющего  $\text{CO}_2$ .

В наши дни деятельность человека неразрывно связана, помимо всего прочего, с выделением громадных и постоянно возрастающих количеств  $\text{CO}_2$  и с потреблением еще больших количеств  $\text{O}_2$ . Если оставить в стороне полемический аспект данной ситуации в окружающей среде, то самым удивительным становится тот факт, что состав атмосферы все еще остается практически неизменным, а более или менее заметные флуктуации содержания  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  проявляются только в отдельных районах с высоким уровнем промышленного производства и в больших городах.

Одним из способов мониторинга окружающей среды и количественной оценки отклика отдельных ее компонентов (например, разнообразных биоорганизмов) на внешние воздействия является определение содержания  $\text{O}_2$  в биологических системах.

## 10.2. МЕТОДЫ МОНИТОРИНГА И СЕНСОРЫ

Достоверность информации, получаемой из результатов анализа, проводимого с помощью сенсорных систем, зависит главным образом от степени нарушения равновесий в этих системах в процессе измерений. Для определения и мониторинга  $\text{O}_2$  в биосистемах это положение является одним из основных критериев выбора метода анализа.

Полярографические и вольтамперометрические методы относятся к наиболее важным методам определения  $\text{O}_2$  и в то же время они вызывают наименьшие нарушения равновесий в биосистемах. К преимуществам этих методов следует отнести эффективное использование в них общих физико-химических свойств  $\text{O}_2$  и прежде всего, его растворимости в воде, растительных и биологических жидкостях живых организмов, а также в растворах, имитирующих перечисленные биологические среды. Концентрация  $\text{O}_2$  в таких растворах оптимальна с точки зрения возможностей полярографического анализа. Методика определений  $\text{O}_2$  проста, достаточно точна и воспроизводима при соблюдении основных методических требований. Преимуществом является также невысокая стоимость полярографической (вольтамперометрической) аппаратуры для определения  $\text{O}_2$ . Простейшие приборы для этих целей можно создавать непосредственно в аналитических лабораториях (см. гл. 13).

Полярографическое определение  $\text{O}_2$  основано на его электрохимическом восстановлении, протекающем на р. к. э. в две

стадии. Первая стадия отвечает близкому к обратимому восстановлению  $O_2$  до  $H_2O_2$  с передачей двух электронов, чему соответствует на полярограмме легко измеряемая катодная волна, после чего сразу же регистрируется необратимая двухэлектронная волна восстановления  $H_2O_2$  до  $H_2O$ , равная по высоте волне предыдущей стадии. Таким образом, участие четырех электронов в восстановлении одной молекулы  $O_2$  обуславливает высокую чувствительность его полярографического определения. Возможно и прямое (одностадийное) восстановление  $O_2$  до  $H_2O$ , но не на р. к. э., а на электродах из других металлов или углерода. Однако в этих случаях в качестве побочного продукта часто образуется  $H_2O_2$ , хотя, казалось бы, будучи промежуточным продуктом электродной реакции,  $H_2O_2$  должен был бы постоянно выводиться из системы в результате дальнейших электропревращений. Появление  $H_2O_2$  может оказывать мешающее влияние на градуировочную функцию некоторых электрохимических сенсоров, особенно при долговременных измерениях.

#### 10.2.1. РТУТНЫЙ КАПАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД

Ртутный капающий электрод [1] обладает откликом тока, пропорциональным концентрации электроактивного вещества в растворе, и продолжает оставаться наиболее совершенным электрохимическим сенсором, обеспечивая определение многочисленных способных к восстановлению и окислению веществ. Для р. к. э. характерны следующие преимущества:

1) поверхность р. к. э. постоянно обновляется, поэтому на его свойства не влияют продукты электролиза и, следовательно, кривые ток — потенциал воспроизводимы и не зависят от времени;

2) конструкция р. к. э. на редкость проста, градуировочная функция воспроизводима и надежна, чего не так просто добиться для других электродов;

3) выделение водорода на совершенно гладкой поверхности р. к. э. протекает при значительно более отрицательных потенциалах, чем на электродах из других металлов, т. е. р. к. э. характеризуется высоким перенапряжением водорода; в кислых растворах для р. к. э. можно достигнуть рабочего потенциала  $\sim -1,2$  В (нас. к. э.) без заметного выделения водорода;

4) количество вещества, подвергающегося электрохимическому превращению на малой площади поверхности р. к. э., столь мало, что концентрация этого вещества в растворе остается практически неизменной при условии не слишком малых объемов растворов ( $\geq 0,1$  мл). Для обычных рабочих объемов измерения можно повторять многократно и получать при этом одни и те же результаты.

Р. к. э. не свободен от определенных недостатков, поэтому его иногда заменяют менее совершенными электродами с обновляемой поверхностью. Система р. к. э. должна находиться в полном покое, поскольку смещения или колебания нарушают нормальный ход кривых. Система р. к. э. имеет достаточно большие габариты, и это ограничение не устраняется даже в самых современных конструкциях приборов. Ртуть токсична и может вредно влиять на чувствительные биологические материалы. Правда, последнего недостатка удастся в ряде случаев избежать с помощью совершенной конструкции аппаратуры.

С годами р. к. э. претерпел большие изменения. Его современный вариант — наиболее совершенный тип стеклянного капилляра, являющегося основной частью электрода, — в действительности основан на классической методике приготовления р. к. э., которую Я. Гейровский получил от своего учителя Б. Кучеры. Позднее были созданы тонкие капилляры путем нагревания толстостенных капилляров в пламени горелки [2]. Полученные таким образом капилляры при длине в несколько сантиметров имели наружный диаметр менее 1 мм, при этом внутренний диаметр медленно уменьшался по длине капилляра, достигая на его конце 0,01—0,03 мм. Методика изготовления такого капилляра требует мастерства и опыта стеклодува и практически исключает изготовление двух капилляров с совершенно одинаковыми характеристиками.

По этой причине несколько позже Маас, Зиберт и Лангер [3, 4] ввели в практику более толстые капилляры, которые серийно выпускаются промышленностью для термометров. Эти цилиндрические капилляры имели внешний диаметр в пределах 1,5—6,0 мм и внутренний диаметр 0,05—0,1 мм. Преимуществом таких капилляров была их доступность и заменяемость при практически идентичных характеристиках.

Смолер, детально изучивший свойства р. к. э., предложил горизонтальный тип электродов [5]; он исследовал мгновенные полярографические токи за время роста капли и проверил надежность работы такого р. к. э. в зависимости от формы капилляра [6, 7]. Он же критически оценил данные других авторов [8—10] и установил, что коническая форма капилляра является необходимым условием гарантий надежной градуировочной функции р. к. э., так как в этом случае проникновение раствора в капилляр по высоте ртутного столба подавляется. Следует отметить, что самые первые капилляры, изготовленные вручную Гейровским [2], удовлетворяли этому требованию.

Успешно работающие р. к. э. были изготовлены Новотным [11], развившим работы Смолера. Канал капилляра на определенном отрезке был расширен, а полученную полость удлиннили с целью придания ей веретенообразной формы. Геометрия полости определяла окончательные свойства капилляра. Удалив

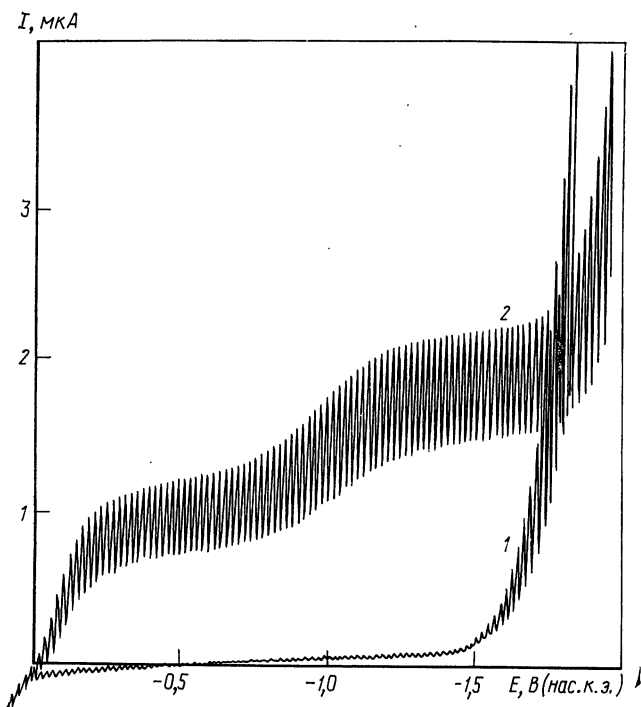


Рис. 10.1. Градуировочная полярограмма:

1 — зависимость тока заряжения от напряжения; 2 — полярограмма кислорода для физиологического раствора, насыщенного воздухом

оттянутый конец по месту сужения внутреннего диаметра, можно добиться широкого варьирования периода капания ртути, который определяется внутренним диаметром капилляра над расширенной его частью по месту отреза. Такой капилляр можно также использовать для создания простого и надежного электрода типа «висячая капля» [12].

Капилляр, предложенный Новотным, позволил улучшить воспроизводимость токов на р. к. э. на несколько порядков по сравнению с цилиндрическими капиллярами, появившимися в конце 1930-х годов [3, 4]. Стало ясно, что выпускаемые промышленностью грубые капилляры хотя и исключают трудности ручного изготовления, но по своим функциональным показателям все-таки явились шагом назад. Можно ожидать, что веретенообразные капилляры внесут свой вклад в современное возрождение полярографии, обусловленное введением полупроводниковых аналоговых устройств и цифровых способов измерений, а также пионерскими разработками Баркера [13], на которых основаны современные методы импульсной полярографии.



В качестве примера рассмотрим определение кислорода с помощью р. к. э. Полярограмма восстановления кислорода (кривая ток — потенциал, измеренный по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения) приведена на кривой 2 (рис. 10.1). Кривая 1 на этом рисунке соответствует изменению тока заряжения двойного электрического слоя в том же растворе, из которого кислород был предварительно удален пропусканием полярографически инертного газа, например азота. Данную полярограмму можно использовать при градуировке, если ее регистрировать для раствора, насыщенного воздухом при известных постоянных температуре и давлении, для которых концентрацию кислорода в растворе определяют по таблице растворимости (табл. 10.1). Все другие измерения должны проводиться в одинаковых условиях (состав электролита, температура, давление, высота ртутного столба, чувствительность регистрирующего устройства, р. к. э. с одними и теми же характеристиками).

Таблица 10.1. Зависимость концентрации растворенного кислорода в дистиллированной воде от температуры

| t, °C | Концентрация O <sub>2</sub> (мг/мл) при давлении, атм |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | 0,0   | 0,1   | 0,2   | 0,3   | 0,4   | 0,5   | 0,6   | 0,7   | 0,8   | 0,9   |
| 0     | 14,65   | 14,61 | 14,57 | 14,53 | 14,49 | 14,45 | 14,41 | 14,37 | 14,33 | 14,29 |
| 1     | 14,25   | 14,21 | 14,17 | 14,13 | 14,09 | 14,05 | 14,02 | 13,98 | 13,94 | 13,90 |
| 2     | 13,86   | 13,82 | 13,79 | 13,75 | 13,71 | 13,68 | 13,64 | 13,60 | 13,56 | 13,53 |
| 3     | 13,49   | 13,46 | 13,42 | 13,38 | 13,35 | 13,31 | 13,28 | 13,24 | 13,20 | 13,17 |
| 4     | 13,13   | 13,10 | 13,06 | 13,03 | 13,00 | 12,96 | 12,93 | 12,89 | 12,86 | 12,82 |
| 5     | 12,79   | 12,76 | 13,06 | 13,03 | 13,00 | 12,96 | 12,93 | 12,89 | 12,86 | 12,82 |
| 6     | 12,46   | 12,43 | 12,40 | 12,36 | 12,33 | 12,30 | 12,27 | 12,24 | 12,21 | 12,18 |
| 7     | 12,14   | 12,11 | 12,08 | 12,05 | 12,02 | 11,99 | 11,96 | 11,93 | 11,90 | 11,87 |
| 8     | 11,84   | 11,81 | 11,78 | 11,75 | 11,72 | 11,70 | 11,67 | 11,64 | 11,61 | 11,58 |
| 9     | 11,55   | 11,52 | 11,49 | 11,47 | 11,44 | 11,41 | 11,38 | 11,35 | 11,33 | 11,30 |
| 10    | 11,27   | 11,24 | 11,22 | 11,19 | 11,16 | 11,14 | 11,11 | 11,08 | 11,06 | 11,03 |
| 11    | 11,00   | 10,98 | 10,95 | 10,93 | 10,90 | 11,87 | 10,85 | 10,82 | 10,80 | 10,77 |
| 12    | 10,75   | 10,72 | 10,70 | 10,67 | 10,65 | 10,62 | 10,60 | 10,57 | 10,55 | 10,52 |
| 13    | 10,50   | 10,48 | 10,45 | 10,43 | 10,40 | 10,38 | 10,36 | 10,33 | 10,31 | 10,28 |
| 14    | 10,26   | 10,24 | 10,22 | 10,19 | 10,17 | 10,15 | 10,12 | 10,10 | 10,08 | 10,06 |
| 15    | 10,03   | 10,01 | 9,99  | 9,97  | 9,95  | 9,92  | 9,90  | 9,88  | 9,86  | 9,84  |
| 16    | 9,82  | 9,79  | 9,77  | 9,75  | 9,73  | 9,71  | 9,69  | 9,67  | 9,65  | 9,63  |
| 17    | 9,61  | 9,58  | 9,56  | 9,54  | 9,52  | 9,50  | 9,48  | 9,46  | 9,44  | 9,42  |
| 18    | 9,40  | 9,38  | 9,36  | 9,34  | 9,32  | 9,30  | 9,29  | 9,27  | 9,25  | 9,23  |
| 19    | 9,21  | 9,19  | 9,17  | 9,15  | 9,13  | 9,12  | 9,10  | 9,08  | 9,06  | 9,04  |
| 20    | 9,02  | 9,00  | 8,98  | 8,97  | 8,95  | 8,93  | 8,91  | 8,90  | 8,88  | 8,86  |
| 21    | 8,84  | 8,82  | 8,81  | 8,79  | 8,77  | 8,75  | 8,74  | 8,72  | 8,70  | 8,68  |
| 22    | 8,67  | 8,65  | 8,63  | 8,62  | 8,60  | 8,58  | 8,56  | 8,55  | 8,53  | 8,52  |
| 23    | 8,50  | 8,48  | 8,46  | 8,45  | 8,43  | 8,42  | 8,40  | 8,38  | 8,37  | 8,35  |
| 24    | 8,33  | 8,32  | 8,30  | 8,29  | 8,27  | 8,25  | 8,24  | 8,22  | 8,21  | 8,19  |
| 25    | 8,18  | 8,16  | 8,14  | 8,13  | 8,11  | 8,10  | 8,08  | 8,07  | 8,05  | 8,04  |
| 26    | 8,02  | 8,01  | 7,99  | 7,98  | 7,96  | 7,95  | 7,93  | 7,92  | 7,90  | 7,89  |
| 27    | 7,87  | 7,86  | 7,84  | 7,83  | 7,81  | 7,80  | 7,78  | 7,77  | 7,75  | 7,74  |
| 28    | 7,72  | 7,71  | 7,69  | 7,68  | 7,66  | 7,65  | 7,64  | 7,62  | 7,61  | 7,59  |
| 29    | 7,58  | 7,56  | 7,55  | 7,54  | 7,52  | 7,51  | 7,49  | 7,48  | 7,47  | 7,45  |
| 30    | 7,44  | 7,42  | 7,41  | 7,40  | 7,38  | 7,37  | 7,35  | 7,34  | 7,32  | 7,31  |

На практике ток обычно измеряют амперометрически, т. е. при постоянном приложенном к электродам напряжении. В случае хлоридсеребряного электрода сравнения напряжение 1,5 В наиболее удобно и соответствует области предельного тока второй волны восстановления  $O_2$  (см. рис. 10.1). Поправку на емкостный ток вводят, вычитая его из общего тока, что позволяет получить значение тока, пропорциональное концентрации  $O_2$  в растворе в соответствии с уравнением Ильковича [14].

Первая статья по полярографическому определению  $O_2$  была опубликована Витеком [15] в 1935 г. и ее данные подтверждены в 1938 г. работой Петеринга и Даниэльса [16] применительно к биологическим системам. Авторы попеременно измеряли ток при 0,1 и 1,0 В и строили градуировочную кривую по разности между двумя токами для различных концентраций  $O_2$ . Таким способом удалось определить  $O_2$  в процессе фотосинтеза и респирации в водорослях, а также при респирации  $O_2$  кровяными тельцами, дрожжами и другими системами. Недостаток метода в том, что пробы биологических материалов, вносимые прямо в полярографическую ячейку с донным ртутным электродом сравнения, контактировали с ртутью. Основополагающая работа по полярографическому определению  $O_2$  при исследовании биологических процессов проведена Баумбергером [17, 18], определившим концентрацию  $O_2$  в крови. Р. к. э. также находился в контакте с контролируемым материалом, но каломельный электрод сравнения был отделен от пробы агар-агаровым мостиком.

Во многих работах (см., например, [19, 20]) исследуемый материал контактировал со ртутью и определения проводили в постоянном объеме раствора, содержащем суспензию биоматериала или кусочек биоткани. Помимо возможной интоксикации, контролируемый материал выщелачивался фоновым электролитом, структура пробы нарушалась при перемешивании раствора, и концентрация  $O_2$  в растворе постепенно уменьшалась, выходя даже за пределы, необходимые для поддержания процесса усвоения кислорода. Таким образом, условия поддерживались аналогичными условиям для манометрического метода Варбурга, но как дополнение имели дело с ртутными загрязнениями.

Предпринята попытка приблизить условия эксперимента к протекающим в живых организмах (физиологическим) [21], для чего был разработан проточный непрерывный метод мониторинга потребления  $O_2$  срезом ткани. Исследуемую ткань отделяют целлофановой мембраной от медленно протекающего физиологического раствора с известным содержанием растворенного  $O_2$ , а р. к. э. помещают в раствор, вытекающий из анализатора. Целлофановая мембрана является как бы фиксированной границей между биотканью и источником  $O_2$ , т. е. потоком раствора. Мембрана легкопроницаема для газов, ионов и низкомоле-

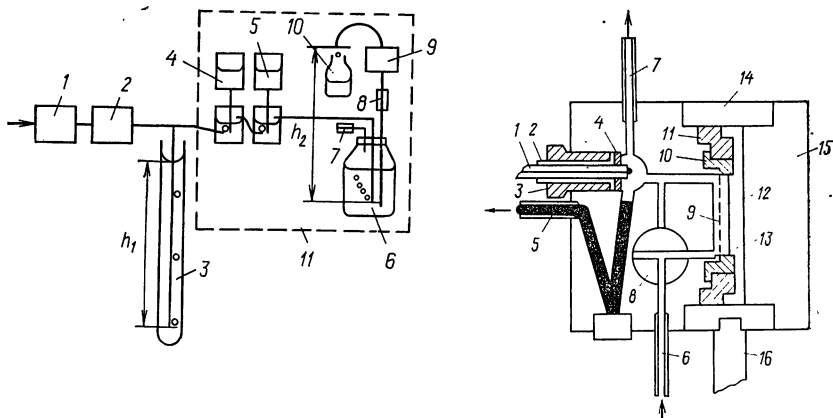


Рис. 10.2. Схема компоновки аппаратуры для определения потребления кислорода кусочками биоткани:

1 — воздушный насос; 2 — воздушный фильтр; 3 — маностат; 4 — увлажнитель; 5 — очиститель воздуха; 6 — резервуар с раствором, насыщенным воздухом; 7 — капиллярный клапан; 8 — капиллярный регулятор скорости потока раствора через анализатор; 9 — анализатор потребления кислорода; 10 — капельное устройство измерения скорости потока и коллектор раствора, прошедшего через анализатор;  $h_1$  — высота столба жидкости в маностате;  $h_2$  — высота столба жидкости при прохождении через анализатор; скорость потока через анализатор пропорциональна разности  $h_1 - h_2$ ; 11 — термостатированная печь

Рис. 10.3. Схема анализатора потребления кислорода кусочками биоткани:

1 — горизонтальный р. к. э.; 2 — вставка; 3 — втулка с резьбой; 4 — уплотнение; 5 — ртутный сифон; 6 — вход раствора; 7 — выход раствора и жидкостной контакт хлоридсеребряного электрода сравнения; 8 — двухходовой кран, подающий раствор или вдоль целлофановой мембраны 9 или к р. к. э. (1); 10, 11 — O-образное кольцо с резьбой для фиксации целлофановой мембраны; 12 — контактная камера для размещения испытуемых кусочков биоткани; 13 — крышка контактной камеры; 14, 15 — монтажные детали; 16 — стержень для крепления анализатора в держателе

кулярных веществ, но непреодолима для соединений с относительно высокой молекулярной массой ( $\geq 5000$ ), благодаря чему выщелачивания ткани не происходит. Тонкий срез ткани (в большинстве случаев толщиной 0,2 мм) помещают в цилиндрический контактный сосуд в состоянии полного покоя и присоединяют по крайней мере одной стороной к целлофановой мембране. Физиологический раствор, насыщенный воздухом, движется тонким слоем над мембраной и может содержать, помимо  $O_2$ , и другие вещества, поглощение которых биотканью представляет интерес для исследователя. Можно использовать мембраны из других материалов (например, из полиэтилена, политетрафторэтилена, силиконовой резины), применяемых в зависимости от условий экспериментов, в которых между биотканью и раствором должна осуществляться только транспортировка газов. Установка для эксперимента, схема анализатора и реальный анализатор показаны на рис. 10.2—10.4.

Временная зависимость концентрации  $O_2$  в вытекающем из анализатора растворе при непрерывных или периодических из-

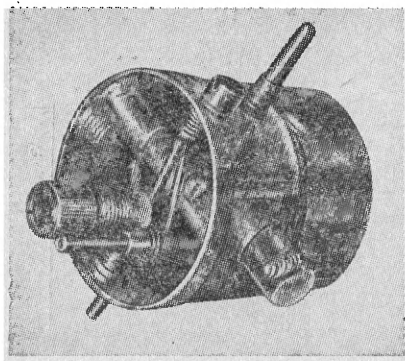


Рис. 10.4. Общий вид анализатора потребления кислорода кусочками биоткани

мерениях, позволяет оценить не только поглощающую активность испытуемого материала, но и получить другую важную информацию, включая протяженность интервала достижения равновесной концентрации  $O_2$  в растворе к концу эксперимента и важные

характеристические данные о скорости метаболических процессов (рис. 10.5).

Поглощающая активность может быть выражена через количество  $O_2$ , приходящегося на единицу количественного показателя контролируемого биоматериала в единицу времени; измерять этот параметр можно, например, в мг  $O_2$  на 1 см<sup>2</sup> вещества в 1 ч. Для расчета значения данного параметра в любой момент времени нужно знать концентрацию кислорода на входе и выходе из анализатора ( $[O_2]_{вх}$  и  $[O_2]_{вых}$ ), а также скорость потока раствора  $v$  и количественный показатель биоматериала  $K$ , к единице которого относят при расчете поглощающую активность (ПА). ПА находят из простой формулы:

$$ПА = [O_2]_{вх} - [O_2]_{вых}(v/K).$$

За значение  $K$  можно принять, например, массу сухого вещества пробы, число биоклеток или других частиц, количество активного вещества в пробе или площадь поверхности среза ткани, контактирующей с разделяющей мембраной.

Данный метод был, например, применен для мониторинга поглощающей активности аорты кролика в норме и патологии [22, 23], некоторых тканей организма людей и животных по отношению к источникам воспалительных процессов и внешним воздействующим факторам [24—28]. Метод можно использовать для мониторинга поглощения  $O_2$  клеточными структурами и суспензиями субклеточных частиц, для чего необходимо модифицировать конструкцию контактного сосуда анализатора для ввода в сосуд суспензий частиц и магнитной мешалки [29].

При удалении контактного сосуда и вынесения разделительной мембраны на поверхность анализатора последний можно использовать для мониторинга *in situ* усвоения и потребления  $O_2$  кожей человека, а также внешних факторов, влияющих на эти процессы [30—33]. Опыт, накопленный исследователями в данной области за несколько лет, дает возможность глубже по-

нять функцию человеческой кожи в нормальных условиях и условиях патологического изменения и лучше понять механизмы влияния на кожу наружных лекарственных средств и некоторых излучений, действию которых кожа человека подвергается достаточно часто. Знаменательным открытием явилось обнаружение у кожи барьерной функции, которая препятствует проникновению  $O_2$  из организма через кожу даже во время поглощения чистого  $O_2$  [30]. Однако Баумбергер и Гудфренд [34] показали, что при погружении пальца в электролит, нагретый до  $45^\circ C$ , парциальное давление  $O_2$  в растворе становится равным давлению в артериальной крови в течение 15—60 мин и обосновали этот факт. Локальный нагрев кожи был использован [35, 36] при создании сенсора кожной проводимости для определения давления  $O_2$  в артериальной крови с использованием описанного ниже сенсора Кларка.

### 10.2.2. СЕНСОРЫ, ОТЛИЧАЮЩИЕСЯ ОТ РТУТНОГО КАПАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА

Вскоре после начала работ по применению полярографии в биологии был разработан сенсор, обладающий достоинствами р. к. э., но без присущих ему ограничений. Поскольку в процессе электрохимического восстановления  $O_2$  какие-либо нерастворимые продукты, способные изменить свойства электрода, не образуются, то выяснилось, что при определении  $O_2$  может быть использован любой достаточно электрохимический инертный материал. Многообещающими выглядели и результаты измерений, полученные при работе с простым, электрохимически «идеальным» по составу раствором. Однако воспроизводимость результатов определений резко падала при контакте индикаторного (например, платинового) электрода с биопробой.

Первый успех в создании практически полезного индикаторного электрода для измерения парциального давления  $O_2$  в био-

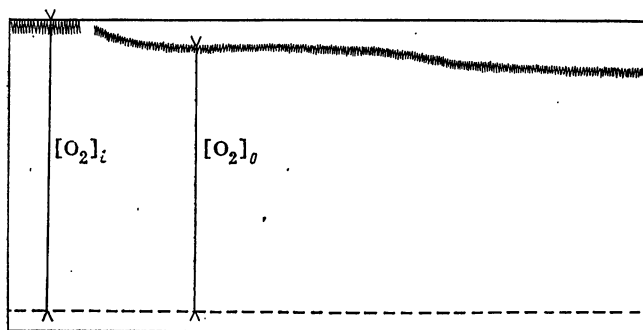
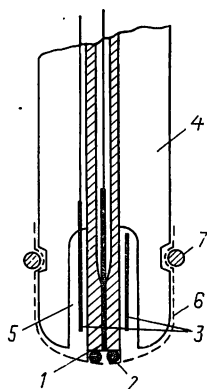


Рис. 10.5. Временная зависимость концентрации кислорода в растворе, выходящем из анализатора ( $[O_2]_0$ ) при периодически прерываемой регистрации

Рис. 10.6. Схема сенсора Кларка:

1 — индикаторный электрод; 2 — изолированная часть индикаторного электрода; 3 — электрод сравнения; 4 — корпус сенсора; 5 — пространство для электролита; 6 — мембрана, закрывающая электрод; 7 — кольцо для фиксации мембраны



тканях пришел к Дэвису и Бринку [37], которые предложили платиновый микроэлектрод с нишей. Для этого тонкую платиновую проволоку впаивали в тонкостенный капилляр, имеющий расширение над впаянным металлом, получая близкую к цилиндрической нишу, которую заполняли физиологическим раствором с изотонической концентрацией  $\text{NaCl}$  по отношению

к испытуемой биоткани. Электрическую цепь этого индикаторного электрода и соответствующего электрода сравнения замыкали на 20 с на источник поляризующего напряжения (0,5 В) и по истечении этого времени замеряли отклонение зеркального гальванометра. Затем цепь поляризации размыкали и в течение 10 мин перед повторным измерением выжидали установления равновесия между концентрациями  $\text{O}_2$  в нише и окружающей среде. Указанного промежутка времени хватало при глубине ниши  $\leq 0,6$  мм. При большей глубине ниши время выжидания необходимо было увеличивать, а при меньшей глубине — нужно было сократить время поляризации, иначе провести отсчет отклонения гальванометра становилось весьма сложно. Предполагая, что длительность поляризующего импульса подобрана таким образом, что градиент концентрации  $\text{O}_2$  не может распространяться за пределы ниши, авторы предложили рассматривать свой метод как абсолютный.

Следуя логике, дальнейшие разработки были направлены на упрощение процедуры измерений, например, путем защиты индикаторного электрода пленками, проницаемыми для  $\text{O}_2$  и непроницаемыми для воды и электролитов. Для этого электрод, например платиновый, перед измерениями погружали в эфирный коллоидный раствор, получая на электроде после испарения растворителя тонкий слой нитрата целлюлозы, который нужно было удалять и формировать вновь после каждого эксперимента [38].

В результате описанных выше разработок решение проблемы стало реальным, благодаря идее, высказанной Кларком [39], предложившим отделить электродную систему с электролитом от контролируемой среды мембраной, проницаемой только для газов и непроницаемой для воды и ионов (рис. 10.6). В настоящее время наибольшее распространение получили полиэтиленовые, тефлоновые мембраны и мембраны из силиконо-

вой резины. Появление сенсора Кларка, часто неправильно называемого электродом Кларка, ознаменовало новый качественный скачок на пути решения проблемы определения  $O_2$  в биологических материалах, включая такие сложные по составу среды, как кровь, при измерениях *in vivo*. В своих исследованиях Кларк руководствовался специфическими свойствами крови. Одной из основных проблем при определении *in situ* кислорода в крови является ее негомогенность, поскольку кровь — не раствор, а суспензия различных частиц, включая эритроциты, в которых  $O_2$  связан в гемоглобин. Единичный эритроцит, попавший случайно на незащищенный индикаторный электрод, делает измерения бесполезными, поскольку электрод перестает генерировать сигнал, соответствующий средней аналитической концентрации  $O_2$  в объеме крови, а начинает непредсказуемо реагировать на диссоциацию оксигемоглобина в эритроците, попавшем на электрод. Этот процесс сопровождается сильной адсорбцией высокомолекулярных соединений, приводящей к быстрым и невоспроизводимым изменениям активности электрода по  $O_2$ .

Подобные нежелательные явления исключены при работе с сенсором Кларка, так как разделительная мембрана отсекает действие сил электростатического притяжения, оказываемого двойным электрическим слоем на заряженные частицы окружающей среды, и одновременно, благодаря своей гидрофобности, отталкивает полярные частицы, например молекулы воды.

Другим существенным достоинством сенсора Кларка следует считать частичное подавление в нем сильной зависимости отклика тока от температуры, обусловленное высоким температурным коэффициентом проницаемости мембраны по  $O_2$ ; этот коэффициент растет экспоненциально увеличению температуры и значительно превышает влияние температуры на коэффициент диффузии  $O_2$  в воде, в результате чего средний температурный коэффициент сенсора Кларка колеблется от 6 до 8% на  $1^\circ C$  в зависимости от типа мембраны и конструкции сенсора.

За двадцать пять лет с момента появления первой публикации Кларка сенсор модифицировался множеством авторов для самых различных целей. Среди тех, кто внес существенный вклад в разработки в данной области, следует отметить Крейцера с учениками и сотрудниками [40].

По сравнению с незащищенными электродами диффузионный перенос  $O_2$  к поверхности индикаторного электрода в сенсорах Кларка более сложен, так как градиент концентрации  $O_2$  определяется и мембраной и тонким слоем электролита между поверхностью индикаторного электрода и внутренней поверхностью мембраны в условиях постоянной поляризации сенсора (концентрация  $O_2$  на электродной поверхности равна нулю за время измерения).

При использовании сенсоров с большими индикаторными электродами градиент концентрации  $O_2$  даже выходит за пределы мембраны, распространяясь в контролируемый раствор. Такие сенсоры иногда более предпочтительны, поскольку они генерируют большие сигналы, но получаемые при этом результаты будут правильными только в том случае, если концентрационный градиент вне сенсора будет устранен путем проведения измерений в проточном или перемешиваемом растворах или перемещением самого сенсора. Различие в сигналах, зарегистрированных в неподвижной и в движущейся средах, служит на практике простым критерием возможностей сенсора в средах, в которых потребление  $O_2$  в электродном процессе должно быть минимально возможным. Только сенсоры, дающие очень низкие сигналы (например,  $\approx 10^{-9}$  А для воды, насыщенной воздухом) и при этом одинаковые для подвижной и неподвижной сред, можно считать пригодными для подобных целей.

Недостатки мембраны, особенно ее влияние на температурный коэффициент отклика сенсора и влияние внешних гидродинамических условий, как показано недавно, можно эффективно исключить, если учесть условия работы сразу же после начала поляризации электрода. Градиент концентрации, благодаря потреблению  $O_2$  в электродном процессе, начинает распространяться от электродной поверхности к мембране.

После быстрого падения тока заряжения фарадеевский ток через индикаторный электрод изменяется во времени в соответствии с уравнением

$$I = KcD^{1/2} t^{-1/2},$$

где  $I$  — ток, А;  $K$  — константа пропорциональности;  $D$  — коэффициент диффузии  $O_2$ ,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $c$  — концентрация растворенного  $O_2$ ,  $mol \cdot l^{-1}$ ;  $t$  — время, с.

Таким образом, мгновенный ток обратно пропорционален корню квадратному из времени, как это следует из закона планарной диффузии. Приведенное выше уравнение выполняется до тех пор, пока градиент концентрации не достигнет внутренней поверхности мембраны. Электрод с нишей Дэвиса и Бринка [37], описанный выше, подчиняется той же зависимости при достаточно коротких периодах поляризации.

Детальные исследования показали, что сенсор Кларка можно применять в измерениях при поляризации короткими импульсами напряжения (рис. 10.7 и 10.8). Условия можно выбрать таким образом, что поляризующий импульс будет повторен только спустя 10 с [41, 42, 48]. При этом модификация сенсора заключается в создании определенного пространства между индикаторным электродом и разделительной мембраной, например, с помощью перфорированного вкладыша (см. рис. 10.8). Новый вариант практически устраняет недостатки сенсора Кларка, сохраняя его преимущества. «Цена» за усовершенст-



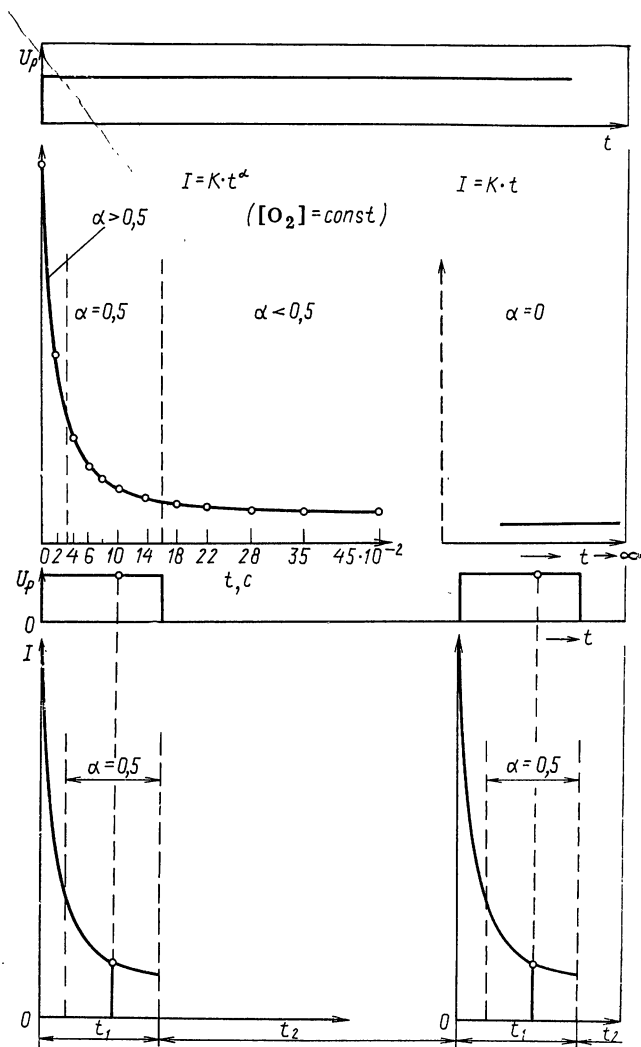


Рис. 10.7. Принцип наложения поляризующих импульсов и измерение сигнала тока во времени поляризации.

Пояснения см. в тексте

зование невелика, поскольку единственным новым недостатком метода становится уменьшение скорости отклика приблизительно в 10 раз по сравнению с этим параметром при стационарных измерениях с постоянной поляризацией электродов. Правда, метод нуждается в программируемом и воспроизводимом в работе переключателе импульсов.

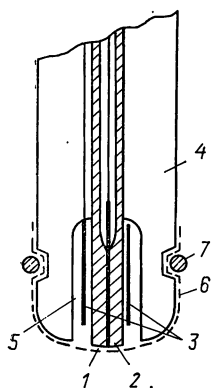


Рис. 10.8. Схема сенсора Кларка, модифицированного для импульсных измерений:

1 — индикаторный электрод; 2 — прокладка, обеспечивающая заданное диффузионное пространство между индикаторным электродом и мембраной; 3 — электрод сравнения; 4 — корпус сенсора; 5 — пространство для электролита; 6 — мембрана, закрывающая электрод; 7 — кольцо для фиксации мембраны

Потребление кислорода биологическими материалами можно измерить с помощью контактного сенсора с сетчатым электродом, покрытым мембраной, на котором генерируется  $O_2$ , восполняя  $O_2$ , потребляемый биоматериалом. Индикаторный электрод сенсора сразу же помещают в ячейку генераторного электрода и по полученному сигналу контролируют генерацию  $O_2$  на газовом электроде, т. е. ток генераторного электрода служит мерой потребления  $O_2$  [43].

Прибор для определения биохимического потребления кислорода (БПК) серийно производится фирмой Leeds and Northrup. Сенсорную систему из множества чередующихся катодов и анодов закрывают мембраной, а сами электроды разделяют тонким слоем электролита. Кислород, восстановившийся на катоде во время измерения, вновь пополняется за счет генерации на аноде, следовательно, никакой убыли  $O_2$  за счет пробы не происходит. Нет необходимости в перемешивании электролита; фирма-производитель утверждает, что аналитический сигнал не зависит и от степени загрязненности мембраны. Общая площадь поверхности электродов велика, что исключает необходимость усиления сигнала [44].

Важную область применения представляют биоэлектрохимические сенсоры, объединяющие кислородный сенсор со вспомогательными мембранами, на которые можно наносить различные вещества или микроорганизмы. Сузуки и Карабе [45] рассмотрели ряд биоэлектрохимических сенсоров (например, сенсор для определения сахарозы), использующих смесь ферментов (инвертаза, мутаротаза и глюкоксидаза), иммобилизованных на коллагеновой мембране. Свежесть мяса можно оценить с помощью сенсора с иммобилизованной моноаминоксидазой. Свободный холестерин в сыворотке крови определяют, используя холестеролоксидазу.

Для быстрой оценки БПК разработан сенсор с иммобилизованными микроорганизмами, выделенными из активного ила. Снижение отклика сенсора до значения, соответствующего достижению равновесия в системе в пределах всего лишь 15 мин от начала определения, дает такую же информацию, которая заключена в результатах обычного пятидневного теста со стандартными образцами, содержащими  $\approx 350 \text{ млн}^{-1}$  глюкозы

и глутаминовой кислоты. Хорошо согласующиеся результаты получены и при оценке БПК этими методами для дистиллированных сточных вод. Созданы сенсоры уксусной кислоты и этанола, использующие дрожжевую культуру *Trichosporon brassicae*.

Микробиологический тест на химические мутагены и канцерогены можно ускорить с помощью метода, предложенного Карубе с сотрудниками. Для этого используют культуру микроорганизмов *Salmonella typhimuri*, для роста которой в питательной среде необходим гистидин. Однако мутагены вырабатывают форму, которая может развиваться даже без гистидина, на чем и основан обычный биотест, занимающий два дня и позволяющий определять менее 10 мкг мутагена в 1 мл раствора. В новом методе суспензию данной культуры помещают на мембранный фильтр, который наносят на мембрану кислородного сенсора, а рост микроорганизма детектируют в фосфатном буферном растворе, насыщенном воздухом. Метод позволяет детектировать уменьшение сигнала сенсора в результате потребления  $O_2$  развивающимися микроорганизмами в присутствии всего 0,001 мкг мутагена в 1 мл раствора спустя 10 ч от начала теста [46].

\* \* \*

При условии обязательного соблюдения предосторожностей при измерениях *in situ* в исследуемых биотканях и в клинической практике большую важность приобретают бесконтактные методы, поскольку они не связаны с нежелательным травматическим вмешательством в исследуемой точке организма и не вызывают отрицательного отношения пациента к проводимому эксперименту. Сказанное относится и к тестам на лабораторных животных. Конечно, прямого вторжения в организм не всегда удастся избежать, например, при исследованиях с помощью катетеров, при которых прямое измерение степени насыщения крови кислородом может позволить реально диагностировать нарушения сердечной деятельности или поражения сосудов. Не менее важны прямые измерения в циркуляционных системах при хирургических операциях, а также во многих других ситуациях, например, при мониторинге насыщения артериальной крови у недоношенных детей. Это необходимо для наблюдения за поведением плода в инкубационный период, когда недостаток или избыток кислорода может вызвать непоправимые расстройства зрения. Прямые измерения с сенсором, перманентно зафиксированным в пупочной артерии, весьма надежны, и его введение мало беспокоит плод. Несомненно, сенсор кожной проницаемости, описанный выше [35], в наши дни выпускаемый серийно и вполне доступный, выглядит более «мягким» и более простым в работе средством.

При исследовании фотохимической активности растений и влияний загрязнений на процесс фотосинтеза гибкость и чув-

ствительность полярографических и вольтамперометрических методов определения кислорода обеспечивает их несомненное преимущество. Для определений  $O_2$  в водопитающих участках растений эти методы особенно удобны, так как позволяют проводить измерения в малых объемах циркулирующей жидкости [47].

Для гидробиотанических и лимнологических исследований необходимо знать вертикальное послойное распределение концентраций кислорода в водохранилищах. В этой области можно использовать только сенсоры кислорода, работе которых не мешают изменения гидростатического давления.

Электрохимические методы оценки кислородного метаболизма открывают много возможностей при решении экологических проблем, и они несомненно будут все шире и шире использоваться для получения надежных данных о циркуляции  $O_2$  при создании математических моделей различных биологических систем. Результаты последних исследований показывают важность подобных исследований в токсикологии и некоторых других областях, развитие которых отражается в возрастающем числе и значимости публикуемых работ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Heyrovský J.: *Chem. Listy* **16**, 256 (1922).
2. Heyrovský J.: *Polarographie*, Springer Verlag, Vienna 1941.
3. Maas J.: Thesis. University of Amsterdam, 1937.
4. Siebett H., Langer I.: *Chem. Fabrik* **11**, 141 (1938).
5. Smoler I.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **19**, 238 (1954).
6. Smoler I.: Thesis. Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Science, 1958.
7. Smoler I.: *J. Electroanal. Chem.* **6**, 465 (1963).
8. Barker G. C.: *Anal. Chim. Acta* **18**, 118 (1958).
9. Cooke W. D., Kelley M. T.; Fisher D. J.: *Anal. Chem.* **33**, 1209 (1961).
10. Gouy M. G.: *Ann. Chim. Phys.* **7**, 145 (1903).
11. Novotný L.: Thesis J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. Czechoslovak Academy of Science, Prague, 1979.
12. Novotný L.: Proc. J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography, p. 129, Prague 1980.
13. Barker G. C., Jenkins I. L.: *Analyst* **77**, 685 (1952).
14. Ilkovič D.: *J. Chim. Phys.* **35**, 129 (1938).
15. Vitek V.: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **7**, 537 (1935).
16. Petering H. G., Daniels F.: *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2796 (1938).
17. Baumberger J. P.: *Amer. J. Physiol.* **129**, 308 (1940).
18. Baumberger J. P.: *Amer. J. Physiol.* **129**, 8 (1940).
19. Longmuir I. S.: *Biochem. J.* **65**, 378 (1957).
20. Stübgen J.: *Deutsche Zahnärztl. Z.* **9**, 1171 (1954).
21. Šerák L.: Advances in Polarography, I. S. Longmuir (ed.), Pergamon Press, London 1960, p. 1057.
22. Šerák L., Krčilek A., Janoušek V.: Metabolismus Parietis Vascularum, Proc. IV. Int. Congress of Angiology, p. 483, SZN, Prague 1962.
23. Krčilek A., Janoušek V., Šerák L.: *ibid.*, p. 51.
24. Zajiček O.: *Odontol. Rev.* (Sweden) **16**, 1 (1965).
25. Zajiček O.: *Cs. Stomatologie* **69**, 241 (1969).

26. Zajiček O., Kindlova M.: *J. Periodont. Res.* 7, 242 (1972).
27. Zajiček O., Skach M., Kindlova M.: *Čs. Stomatologie* 75, 1 (1975).
28. Zajiček O.: Thesis. Charles University, Prague 1968.
29. Serak L.: Proc. Biochem. Conference, p. 110, Bratislava 1964.
30. Hybášek P., Lejhanec G., Šerák L.: *Acta Univ. Palackianae Olomucensis* 45, 174 (1967).
31. Lejhanec G., Šerák L., Hybášek P.: *Čs. Derm.* 36, 205 (1961).
32. Lejhanec G., Šerák L., Hybášek P.: *Čs. Derm.* 39, 78 (1964).
33. Lejhanec G., Hybášek P., Šerák L., Smolan S., Victorinová M.: *Čs. Derm.* 49, 3 (1974).
34. Baumberger J. P., Goodfriend R. B.: *Fed. Proc. Fed. Soc. Exp. Biol.* 10, 10 (1951).
35. Eberhard P., Hammacher K., Mindt W.: Proc. Medizin-Technic 1972, p. 26, Stuttgart 1972.
36. Huch A., Huch R., Meinzer K., Lübbers D. W.: Proc. Medizin-Technic 1972, p. 26, Stuttgart 1972.
37. Davies P. W., Brink F., Jr.: *Rev. Sci. Instrum.* 13, 524 (1942).
38. Jacob H. E., Horn G.: Abh. der DAW zu Berlin, Kl. für Chemie, Geologie und Biologie, Jrg. 1964, 1, 320, Akademie Verlag, Berlin 1964.
39. Clark L. C., Jr.: *Trans. Amer. Soc. Art. Int. Organs* 2, 41 (1956).
40. Kreuzer F., Kimmich H. P., Březina M.: in J. Koryta (ed.), Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices, J. Wiley, New York 1980, p. 173.
41. Šerák L., Herout M.: will be published.
42. Šerák L., Čáp J.: Czechoslovak Patent 231026/1984, British Patent 2, 127.977/1986.
43. Šerák L.: Czechoslovak Pat. 215730/1982.
44. Phelan D. M., Taylor R. M., Fricke S.: *Intern. Lab.* 12, No. 7, 60 (1982).
45. Suzuki S., Karube I.: in L. B. Wingard, E. Katschalski-Katzir and L. Goldstein (eds.), Applied Biochemistry and Bioengineering, Vol. 3, Academic Press, New York 1981.
46. Karube I., Nakahara T., Matsunaga T., Suzuki S.: *Anal. Chem.* 54, 1725 (1982).
47. Šerák L., Čáp J., Pokorný J.: Proc. J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography, Prague 1980, Vol. 2, p. 158.
48. Šerák L.: *J. Total Environ.* 37, 107, 1984.

---

## 11. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ЭКОЛОГИИ ОТКРЫТЫХ ВОДОЕМОВ

Я. Чан, Я. Покорны, Л. Шерак

### 11.1. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ВОДОЕМАХ

За последние 10—15 лет в результате интенсификации сельского хозяйства, изменения состояния рек и возросшего числа источников загрязнений изменилось и качество вод в открытых водоемах. При этом содержание питательных веществ в воде возрастает эвтрофически, т.е. диспропорционально вносимым

загрязнениям, вызывая усиленный рост органической материи, особенно растительных биомасс. Равновесие внутри обобщенной биосистемы в водной среде, включающей корневые и свободно плавающие растения, волокнистые и микроскопические водоросли, а также другие микроорганизмы, зоопланктон и животных, существенно нарушается.

Быстрый рост всех указанных объектов в водных системах — это своеобразный отклик растительного и животного мира на увеличение «поставок» питательных веществ, главным образом за счет внесения на поля избыточных количеств минеральных удобрений или их несвоевременного введения, а также за счет безграмотных мелиоративных работ и уничтожения защищающей открытые водоемы прибрежной растительности. В зависимости от количества и интенсивности атмосферных осадков концентрация азот- и фосфорсодержащих соединений в воде увеличивается. Следует помнить, что наряду с внесением в воду ряда элементов недостаток именно этих веществ является основным фактором, лимитирующим рост растений. Дополнительными важными источниками загрязнения природных вод следует считать токсичные сточные воды промышленных предприятий, а также пестициды, вымываемые с обработанных ими полей.

Определение органических и неорганических веществ в водах — крайне трудная и дорогостоящая задача. Поэтому для оценки накопления веществ в водах и их токсичности основными источниками информации должны стать специально подобранные микроорганизмы в сочетании с наиболее простыми методами тестирования. Например, трофийный показатель (способность пробы контролируемой воды вызывать рост известного микроорганизма) устанавливают путем биотестов. Для объяснения наблюдаемых явлений часто необходим более строгий мониторинг условий, в том числе и состава вод, а это, в свою очередь, требует быстрых, точных и недорогих методов контроля.

Рост высших морских растений и развитие некоторых популяций морских водорослей в открытых водоемах однозначно указывает на накопление в воде питательных веществ (явление эвтрофии), с которым борются рыбные хозяйства и экономисты, поскольку гигиенические свойства воды и условия для разведения рыб при эвтрофии ухудшаются. Водные растения поглощают из воды питательные вещества; если эти растения собрать и удалить, качество воды улучшается. Если же не прибегнуть к подобным мерам, то растения, особенно в конце своего вегетативного периода, начнут разлагаться и усиленно потреблять  $O_2$ . Питательные вещества частично выделяются в воду, частично связываются в органические и минеральные соединения, входящие в состав осадков, из которых они постепенно вымываются. Развитие водных растений не лимитируется недостатком

воды, а в эвтрофных водах не лимитируется и недостатком продуктов питания. При достаточной солнечной радиации некоторые болотные и водные растения способны давать ежегодный прирост сухого вещества, равнозначный или превышающий по массе прирост сухого вещества за счет сельскохозяйственных растений. Для сравнения можно привести следующие цифры о максимальной выработке сухого вещества в год различными растениями (в т/га) [6, 9, 15]:

|  |     |
|--|-----|
| тростники (поверхностная биомасса)*                | 50  |
| <i>Elodea canadensis</i> (поверхностная биомасса)  | 6   |
| <i>Typha angustifolia</i> (поверхностная биомасса) | 6   |
| Лемма-культуры (общая биомасса)                    | 7,5 |
| свекловичный сахар (общая биомасса)                | 23  |
| пшеница (поверхностная биомасса)                   | 11  |
| маис (поверхностная биомасса)                      | 14  |

Для выработки одной тонны сухого вещества (полисахаридов) растениям необходимо потребить 1,6 тонны  $\text{CO}_2$ , что соответствует  $2,8 \times 10^{10}$  Дж усвоенной солнечной энергии.

Необходимо также принять во внимание потребность в дополнительной энергии для культивации сельскохозяйственных растений. Очевидно, что водные культуры не нуждаются в подобной дотации энергии, поскольку они произрастают самопроизвольно и получают питание с веществами, вымываемыми с полей. Таким образом, болотные и водные растения на площадях с высокими питательными ресурсами часто дают человеку больше энергии, чем сельскохозяйственные растения. Для водных культур с органами ассимиляции, находящимися под водой, потребление свободного  $\text{CO}_2$  происходит из воды одновременно с ростом массы растения во время вегетативного периода или после извлечения  $\text{CO}_2$  из ионов  $\text{HCO}_3^-$ . Потери  $\text{CO}_2$  часто в недостаточной степени могут восполняться из атмосферы и донных отложений, в которых  $\text{CO}_2$  образуется в результате гибели микроорганизмов и корневой системы растений, а также за счет выделения высшими водными растениями и животными. Это приводит к тому, что значения pH воды повышаются по утрам: в периоды наиболее интенсивного роста культур. Например, для *Elodea canadensis* в мае минимальное утреннее значение  $\text{pH} \approx 7$ , а в августе —  $\text{pH} \approx 8$ . В период роста общее количество  $\text{O}_2$ , образующегося в результате фотосинтеза, преобладает над его респиративным потреблением. Дневные максимальные концентрации растворенного  $\text{O}_2$  часто на 200% превышают аналогичные показатели для условий насыщения, а утренний минимум падает ниже 90% по отношению к насыщенному состоянию (100%-ное насыщение соответствует воде, находящейся

\* Поверхностная биомасса — масса биосистемы, находящаяся в контакте с атмосферой над поверхностью почвы или водоема. — Прим. ред.

в равновесии с воздухом при данных температуре и давлении). После периода наибольшего развития культуры начинается распад органической материи, скорость которого преобладает над скоростью образования биомассы в результате фотосинтеза; по утрам концентрация кислорода в водоемах обычно ниже 2 мг/л. Степень снижения концентрации кислорода в летнее время и ранней осенью усиливается по мере повышения температуры воды, когда ускоряется процесс распада органической биомассы.

Продленный период кислородного дефицита в воде благоприятствует развитию анаэробных водных плесневых культур, патогенных микроорганизмов, метаболизм которых ведет к процессам дальнейшего распада. В таких условиях полного разложения органической материи до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и нитратов (азота), минерального фосфора и других элементов не происходит. Усвоение азота почвами (нитрификация) не наблюдается, и повышенные содержания ионов аммония и аминов в воде сохраняются. В анаэробных условиях растворимость фосфатов в донных осадках увеличивается, железо и марганец (II) извлекаются со дна в результате образования ими с фосфат-ионами соединений, более растворимых, чем для их исходных окисленных форм. Концентрация  $\text{O}_2$  в зоне корневой системы водных растений сильно влияет на физико-химический состав частиц всей растительной экосистемы. Однако пока еще не создан метод, обеспечивающий определение концентрации  $\text{O}_2$  ниже 0,1 мг/л в такой гетерогенной среде, как дно пруда или участки орошаемых почв у корней растений. Прямое определение низких концентраций кислорода иногда ошибочно подменяют измерением так называемого редокс-потенциала, но и эти результаты чаще всего плохо воспроизводимы.

Концентрация  $\text{O}_2$  в воде ниже 2 мг/л уже представляет опасность для рыб. При концентрациях кислорода  $< 4$  мг/л рыбы не умирают, но перестают усваивать корм. Повышение концентрации свободного  $\text{CO}_2$  в воде также сопряжено с негативными явлениями. Во время интенсивного роста растений вредное влияние оказывают дневные максимальные значения pH, которые могут достигать  $\approx 11$  в культурах некоторых форм растений. В таких экстремальных условиях ионы  $\text{NH}_4^+$  превращаются в воде в свободный  $\text{NH}_3$ , который наиболее токсичен для организма рыб. Азот выводится из организма рыб через жабры в виде  $\text{NH}_3$ ; если градиент концентрации  $\text{NH}_3$  между жабрами и водой недостаточен, рыба погибает в результате аммиачной интоксикации или же в ее жабрах происходят необратимые изменения. Суточные циклы концентраций  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в культурах подводных высших растений контролируются главным образом метаболизмом самих растений и закрепленных на дне морских водорослей (фитопланктон), стеблей этих водорослей



(перифитон), бактерий и низших животных за счет обмена  $O_2$  и  $CO_2$  между водой и атмосферой, а также между водой и дном. Активность фотосинтеза зависит от вида растения и его физиологического состояния и контролируется в основном дозой радиации, определяющей активность фотосинтеза, при длинах волн от 380 до 720 нм. Активность фотосинтеза, в свою очередь, зависит от концентрации  $O_2$ , уменьшаясь с ее увеличением, и от концентрации  $CO_2$ , изменяясь по обратному закону. Метаболическое равновесие  $O_2$  обусловлено комбинацией трех процессов: фотосинтезом, в котором кислород высвобождается как побочный продукт разложения воды; фотореспирацией (респирация на свету); респирацией в темноте. Перечисленные процессы по-разному зависят от внешних факторов, т.е. от интенсивности радиации, температуры, концентрации  $O_2$  и  $CO_2$ . Рассеяние полученных данных подтверждает, что отмеченные различия характеристичны для индивидуальных форм растений. Подводные растения чаще всего проявляют свойства тенелюбивых растений, т.е. для них фотосинтез достигает насыщения на свету при относительно малой интенсивности радиации, активизирующей фотосинтез (50—80 Вт/м<sup>2</sup>). Точка светокомпенсации, т.е. интенсивность внешней радиации, при которой респирация сбалансирована с фотосинтезом и, следовательно, концентрации  $O_2$  и  $CO_2$  вокруг растений постоянны, достаточно низка ( $\approx 5$  Вт/м<sup>2</sup>). Отклик отдельных частей растения на эти процессы не постоянен, и степень адаптации к тени увеличивается от верхушки к корневой системе. Даже в этой области сильно затененные части растений, как правило, имеют пассивный баланс фотосинтеза с преобладающей респирацией в период наибольшего развития биокультуры.

Для растений на поверхности воды зависимость фотосинтеза от pH, т.е. от образования  $CO_2$ , особенно существенна. Некоторые формы растений могут вырабатывать кислород при  $pH \approx 11$  (например, *Potamogeton pussillus*); другие формы, которые утилизируют только свободный  $CO_2$ , не являются активными к фотосинтезу при  $pH > 8,5$  (например, водяной мох). Подобные свойства в определенной степени определяют существование растительных форм в различных биоусловиях.

С ростом концентрации кислорода интенсивность радиации, необходимая для фотосинтетического насыщения и для достижения точки светокомпенсации, увеличивается. Зависимость активности фотосинтеза от концентрации  $O_2$  задается прежде всего фотореспирацией, путем которой непосредственно усваиваются продукты фотосинтеза.

Большинство водных растений относится к так называемым  $C_3$ -растениям [8], для которых реакция карбоксилирования в цикле Кальвина ингибируется кислородом. Молекулярный кислород связывается в рибулозодифосфат, занимая место  $CO_2$ ;

при этом вместо двух молекул фосfogлицириновой кислоты образуются по одной молекуле фосfogлицириновой и гликолевой кислот, причем последняя превращается в пероксису му через респирацию с потреблением  $O_2$ . В случае  $C_4$ -растений атмосферный  $CO_2$  связывается хлоропластами внутренней ткани листьев (мезофилл) в фосfoенолпировиноградную кислоту. Эта реакция кислородом не ингибируется. Кислота с четырьмя атомами углерода переносится в хлоропласты по жилкам, в которых цикл Кальвина эффективен только в отсутствие  $O_2$ .  $C_4$ -растениям не свойственна фотореспирация, для них характерна высокая оптимальная температура фотосинтеза, и в оптимальных условиях они более эффективны с точки зрения фотосинтеза, чем  $C_3$ -растения.

Подобные зависимости фотосинтеза от внешних условий, установленные в лабораторных условиях на отдельных сегментах растений, позволили оценить изменения в респирации и активности фотосинтеза в процессе онтогенеза при заданных условиях и сопоставить активность разных частей растений в различных видах. Полученные данные нельзя просто пересчитать и вывести по ним оценку эффективности фотосинтеза для всей биокультуры, из-за наличия множества переменных факторов и невозможности точно смоделировать в лаборатории условия, типичные для природных биокультур. Однако не вызывает сомнений, например, важность таких факторов, как положение листьев по отношению к источнику света, соотношение прямой и рассеянной радиации, характер спектра света и скорость потока воды. Внутренние ткани высших водных растений заполнены газами, которые расширяются в различной степени и обеспечивают соединение между внешними фотосинтезирующими активными частями растений, генерирующими  $O_2$ , и частями с отрицательным балансом фотосинтеза, внутренняя атмосфера которых содержит больше  $CO_2$  и меньше  $O_2$ . Идеально было бы определять количества образующегося  $O_2$  и потребляемого  $CO_2$  прямо в биокультурах и знать вклад всех компонентов экосистемы в изменения концентраций двух этих газов в воде (респирация других организмов, газовый поток через воду, атмосферу и дно), определяя метаболическую активность растений в их природной среде. Чтобы достоверно знать изменение концентрации кислорода в биокультуре, единственного значения отклика, измеренного на одной глубине, недостаточно, необходимо знать полный вертикальный концентрационный профиль по кислороду от поверхности воды до дна, на основании которого можно рассчитывать среднюю концентрацию или изменение общей концентрации кислорода по высоте столба воды. Концентрационный профиль является источником информации о направлении и, в определенной степени, об интенсивности кислородного обмена между водой, дном и атмосферой,

а также характеризует биологические условия в воде, позволяя получать оценки относительных содержаний аэробных и анаэробных организмов. Для подводных растений получают постоянный вертикальный концентрационный профиль кислорода, характеризующийся постоянным уменьшением концентрации кислорода от поверхности ко дну в предположении, что структура биокультуры допускает проникание радиации вплоть до дна, так что небольшая часть фотосинтезирующей активной радиации, попавшей на поверхность воды, достигает дна. Постоянные световой и кислородный профили типичны для чистой воды и могут распространяться на глубину в несколько метров. В загрязненных мутных водах растительная биомасса концентрируется на поверхности и менее 1% радиации, активизирующей фотосинтез, достигает дна на глубине менее метра от поверхности. Концентрационный профиль кислорода соответствует именно такому распределению биомассы. В слое воды, где находятся фотосинтезирующие части растений, концентрация кислорода может достигать 200%-го насыщения в дневные часы и может быть менее 50% на глубине всего в 0,2 м. На полувывсоте профиля для подводных биокультур градиент концентрации кислорода в дневные часы может достигать значений от 18—20 мг/л на поверхности слоя активных фотосинтезирующих растений до ничтожно малых ( $<0,1$  мг/л) показателей на уровне дна. Ночью эти различия исчезают. Плавающие биокультуры, покрывающие водную поверхность своими листьями, например водяные лилии или *Lemna*, в еще большей степени уменьшают доступ радиации вглубь воды. Эти растения высвобождают  $O_2$  только в атмосферу. Под подобными биокультурами концентрация  $O_2$  редко достигает уровня 100%-го насыщения. Важную роль в балансе  $O_2$  и  $CO_2$  в воде играют потоки этих газов между водой и атмосферой. Вода поглощает инфракрасное излучение, и благодаря его относительно малым перемещениям под поглощающим слоем происходит нагревание толщи водных растений.

Температурное равновесие по отношению к окружающему воздуху нарушается; следовательно, растворимость кислорода уменьшается, и он уходит через нагретый слой в атмосферу. В ночные часы, когда концентрация  $O_2$  в воде падает как результат его поглощения растениями, верхний слой воды охлаждается, растворимость  $O_2$  увеличивается и происходит его движение в обратном направлении, из атмосферы в воду. Однако для количественной оценки этих процессов необходимы дальнейшие более детальные измерения.

По потреблению  $O_2$  и выделению  $CO_2$  живыми организмами в донных осадках пока накоплено мало данных, измеренных *in situ*. Низкий уровень потребления кислорода на дне подтверждается наличием его измеримых концентраций на поверх-

ности донных осадков или даже на глубине нескольких сантиметров внутри этих осадков. Такая ситуация, при относительно высокой концентрации кислорода по всему профилю столба воды, типична для олиготрофных чистых вод. В эвтрофных водах дно, обогащенное восстановленными органическими и неорганическими веществами, выступает как важный потребитель кислорода, так что возможность оценки концентрации кислорода исключена из-за метаболической активности микроорганизмов и низших животных.

## 11.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Современные сведения о ежедневных флуктуациях концентраций  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $NH_3$  по толще воды и особенно о возможности предсказывать уровень этих флуктуаций весьма незначительны. Изменение концентрации перечисленных веществ принято сразу же связывать с фотосинтезом и респирацией — основными процессами в первичном производстве и при распаде биомасс, которые также непосредственно связывают с такими чисто ботаническими проблемами, как замедление или ускорение роста растений и оценка роли различных растительных форм в этих процессах. Корректность ответов на все эти вопросы зависит от экспериментальной проработки особенностей таких процессов в естественных и лабораторных условиях.

Скорость фотосинтеза, т.е. превращения лучистой энергии в энергию химически связанного в аденозинтрифосфата (АТФ) и восстановленного НАДФ (никотинамиддинуклеотид фосфата) описывается количеством высвобожденного кислорода или усвоенного  $CO_2$  в единицу времени. Количество поглощенного  $CO_2$  можно измерить с помощью радиоактивного изотопа  $^{14}C$  или инфракрасного анализатора  $CO_2$ . Использование последнего требует пропускания газа через поглощающий раствор и является единственно возможным вариантом для определения связанного  $CO_2$  в присутствии свободного  $CO_2$ , т.е. при  $pH < 8,5$ . Свободный  $CO_2$  можно также определить потенциометрически.

Концентрацию растворенного кислорода в гидробиологии обычно определяют титриметрически по Винклеру в периодически отбираемых пробах. Для этих же целей очень удобны полярографические методы в классическом варианте с р.к.э. или производная вольтамперометрия с электродной системой типа сенсора Кларка; концентрацию кислорода в окружающей среде можно контролировать непрерывно и, таким образом, можно установить метаболическую активность водных организмов как функцию внешних условий. Поскольку такие измерения просты и вполне надежны, то их используют даже чаще, чем более трудоемкие прямые измерения изменений концентрации  $CO_2$ , которые обычно оценивают по измеряемым значениям  $pH$ , счи-

тая, что это значение отвечает идеальному равновесию между свободным  $\text{CO}_2$  и ионами  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Подобное предположение связано с введением ряда ограничений, особенно в случае эвтрофных вод, в которых на это равновесие может оказывать заметное влияние равновесие между ионами  $\text{NH}_4^+$  и свободным аммиаком.

Для лабораторного мониторинга активности фотосинтеза применяют самые различные приборы. Например, нашел применение стеклянный циркуляционный прибор, с помощью которого электрохимически определяют рН, концентрацию растворенного кислорода и в ряде случаев других компонентов проб при различных внешних условиях. Растение помещают в прибор в вертикальной трубке, которую погружают в питательную среду. Циркуляционное и насыщающее устройства подсоединены к верхнему и нижнему краям трубки короткими коммуникациями. Отверстия для введения рН-метрического, кислородного и других сенсоров локализованы на выводной соединительной коммуникации [21].

Свободные  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , а также ионы  $\text{NH}_4^+$  могут быть определены потенциометрически, для чего наиболее эффективны газовые сенсоры (свободные  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и сумма  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$  после соответствующей обработки пробы) и  $\text{NH}_4^+$ -ИСЭ.

Газовый сенсор для определения  $\text{CO}_2$  был впервые использован почти 30 лет тому назад Стоу и Рендэллом [19]. Этот сенсор затем был усовершенствован авторами [20] и Северингхаусом [17], имя которого оказалось впоследствии неразрывно связанным с данным сенсором. Сенсор представляет собой стеклянный рН-метрический электрод, покрытый тонкой пленкой водного щелочного раствора  $\text{HCO}_3^-$ , отделенной от пробы мембраной, проницаемой для  $\text{CO}_2$  и непроницаемой для ионов и воды. Молекулы  $\text{CO}_2$  переходят из пробы в раствор сенсора до тех пор, пока одинаковая концентрация  $\text{CO}_2$  не установится по обе стороны мембраны. Это приведет к изменению соотношения концентраций свободного  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$  в растворе сенсора и вызовет последующее изменение рН, которое зафиксирует стеклянный электрод. Впервые такой сенсор был серийно выпущен фирмой «Radiometer» (Дания), а ныне поставляется большинством фирм, выпускающих потенциометрические сенсоры.

Аналогичный описанному сенсор можно использовать для определения аммиака [1, 16] применительно не только к открытым водоемам, но и ко многим видам поверхностных вод [2, 3, 7, 10, 22]. Другие типы потенциометрических сенсоров для определения аммиака и ионов  $\text{NH}_4^+$  описаны, например, Шолером и Симоном (ИСЭ с жидкостной мембраной, содержащей смесь нонактина и монактина) [18], Жильбо и Наги (ИСЭ с матрицей из силиконовой резины, содержащей нонактин) [5], Морфом и Симоном (ИСЭ с поливинилхлоридной матрицей,

содержащей нонактин) [13] и Мейергоффом (газовый сенсор, состоящий из ИСЭ с поливинилхлоридной матрицей, содержащей нонактин, погруженного в раствор соли аммония и отделенного от пробы  $\text{NH}_3$ -проницаемой мембраной) [12]. Сенсоры с ИСЭ, содержащим нонактин, использовались также для определения ионов  $\text{NH}_4^+$  в поверхностных водах [4, 11].

В разработке гидробиотического отдела Ботанического института АН ЧССР предусмотрено непрерывное определение рН, растворенного  $\text{O}_2$ , свободного  $\text{CO}_2$  и суммы свободного  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ -иона. Значение рН измеряют с помощью однокамерных трубчатых ячеек, содержащих стандартные стеклянные сенсоры (Chemproject, ЧССР); для некоторых областей применения такие электроды слишком велики (диаметр 12 мм; длина 120 мм) и их иногда заменяют нестандартными электродами меньшего размера (диаметр 5 мм). Долговременные измерения рН характеризуются абсолютной погрешностью  $< 0,05$  ед. рН при автоматической корректировке температурной зависимости аналитического сигнала.

Сенсоры типа сенсора Кларка нашли применение при мониторинге растворенного кислорода с помощью платинового индикаторного электрода (площадь поверхности  $\approx 0,01$  мм<sup>2</sup>) и Ag/AgCl электрода сравнения (электрод типа SOPS, Chemproject, ЧССР). Для воды, насыщенной кислородом при 20 °C, сигнал сенсора составляет  $\approx 2 \cdot 10^{-9}$  А и практически не зависит от перемещения пробы относительно сенсора. Однако сигнал сильно зависит от температуры, так что должно быть предусмотрено измерение этого параметра и его автоматическая коррекция. Сенсор удобен для определения содержаний кислорода  $> 0,1$  мг/л (т.е.  $> 1\%$  от равновесного содержания кислорода).

Газовые сенсоры типа сенсора Северингхауса (Chemproject, ЧССР) использовались для мониторинга свободного  $\text{CO}_2$  при его концентрациях  $> 1$  мг/л.

Суммарное содержание аммиака и иона  $\text{NH}_4^+$  определяли с помощью газовых сенсоров, единственное отличие которых от сенсоров  $\text{CO}_2$ , состояло в материале мембран и составе внутреннего электролита (Chemproject, ЧССР). Для этих же целей применяли сенсор 95—10 (Orion Research, США). Аммиак в концентрации  $> 1$  мг/л легко определить после доведения рН раствора до значений выше 12.

Электрохимические методы удобны для экологических исследований, благодаря способности мгновенно реагировать на изменения концентраций компонентов; в ряде случаев их можно использовать для непрерывного мониторинга, к тому же они удобны в полевых испытаниях, при которых исключается систематическая погрешность, вызванная транспортировкой и хранением проб. Низкую стоимость аппаратуры и возможность ис-

пользовать один и тот же прибор в сочетании с различными типами потенциометрических сенсоров также следует отнести к достоинствам электроаналитических методов.

### 11.3. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

Определения с помощью электрохимических методов вносят заметный вклад в более глубокое понимание первичных процессов, протекающих в водных средах и делают возможными более точные предсказания вероятных изменений концентраций  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  в результате активности фотосинтеза в растениях. Как показано выше, механизм, по которому рост растений вызывает флуктуации концентраций растворенных в воде газов, является суммой множества процессов, которые на практике можно контролировать с различной точностью. Такую полифункциональную зависимость можно описать с помощью соответствующей математической модели [14]. В первом приближении система переменных будет включать концентрации  $O_2$ , свободного  $CO_2$ ,  $HCO_3^-$  и общего  $CO_2$ , а также значение pH. Контролируемыми переменными являются общий поток внешней радиации, падающей на поверхность воды, и ее температура. Временные изменения в системе переменных описываются двумя дифференциальными и двумя алгебраическими уравнениями. Исходными данными для построения модели являются: количество биомассы, начальная концентрация кислорода, общая концентрация  $CO_2$  и концентрации его форм, начальное значение pH и константы, входящие в функции, описывающие процесс фотосинтеза, а также массовые потоки каждого из перечисленных компонентов. Расчет проводится следующим образом. За короткий выбранный промежуток времени концентрация кислорода изменяется на величину, соответствующую выработке или потреблению  $O_2$  соответственно за счет фотосинтеза или респирации и на величину, задаваемую потоками кислорода между водой, атмосферой и данным субстратом. За тот же промежуток времени концентрация общего  $CO_2$  изменяется на ту часть, которая соответствует генерированию или потреблению кислорода и на величину, соответствующую потоку свободного  $CO_2$  между водой и атмосферой. В конце выбранного промежутка времени изменения концентраций  $O_2$  и  $CO_2$  оценивают путем интегрирования с пределами, отвечающими границам выбранного временного интервала. Решением системы из пяти уравнений (три уравнения, описывающих равновесия диссоциации, и два уравнения, описывающие общую концентрацию  $CO_2$  и общую щелочность системы). Оценки концентраций всех компонентов, включаемых при расчете общей концентрации  $CO_2$ , и концентрации  $O_2$  в последующий промежуток времени используют для контроля активности фотосинтеза и потоков  $O_2$  и  $CO_2$ .

Помимо потоков в атмосфере, воде и на дне, во внимание принимается послойное распределение концентраций  $O_2$  и  $CO_2$  путем учета диффузионного обмена между условно выделенными слоями по высоте водяного столба. Модель построена на одночасовых интервалах измерений, и для каждого часа выводят среднее значение температуры воды и общей интенсивности излучения, соотнося эти параметры с началом и концом одночасового интервала.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bailey P. L., Riley M.: *Analyst* 100, 145 (1975).
2. Banwart W. L., Tabatabai M. A., Bremmer J. M.: *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 3, 449 (1972).
3. Barica J.: *J. Fish. Res. Board Can.* 30, 1389 (1973).
4. Dewolfs R., Broddin G., Clysters H., Deelstra H.: *Z. Anal. Chem.* 275, 337 (1975).
5. Guilbault G. G., Nagy G.: *Anal. Chem.* 45, 417 (1973).
6. Hejný S., Květ J., Dykijová D.: *Folia Geobot. Phytotax.* 16, 73 (1981).
7. Helfgott T., Mazurek J. S.: *Prag. Water Technol.* 8, 443 (1977).
8. Hough R. A., Wetzel R. C.: *Aq. Bot.* 3, 297—313 (1977).
9. Hruška L., Janiček J., Bednářová E.: The Use of the Solar Energy in Some Agricultural Plants. Proceedings of the Symposia of the Agricultural Faculty in Brno, 1975 (in Czech).
10. Ip S. Y., Pilkington N. H.: *J. Water Poll. Control Fed.* 50, 2778 (1978).
11. Kahr G., Kissling B.: *Chem. Rundschau* 29, 1 (1976).
12. Meyerhoff M. E.: *Anal. Chem.* 52, 1532 (1980).
13. Morf W. E., Simon W.: Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry, Vol. I (H. Freiser, ed.), Plenum, New York 1978, p. 211.
14. Ondok J. P., Pokorný J.: Czechoslovak Ecology, in press.
15. Rejmánková L.: The Role of Lemna in Pond Ecosystems, Thesis, Botanical Institute, Czechoslovak Academy of Science Příhonice 1979 (in Czech).
16. Ross J. W., Riseman J. H., Krueger J. A.: *Pure Appl. Chem.* 36, 473 (1973).
17. Severinghaus J. W., Bradley A. F.: *J. Appl. Physiol.* 13, 515 (1958).
18. Scholer R. P., Simon W.: *Chimia* 24, 372 (1970).
19. Stow R. W., Randall B. F.: *Amer. J. Physiol.* 179, 678 (1954).
20. Stow R. W., Baer R. F., Randall B. F.: *Arch. Phys Med.* 38, 646 (1957).
21. Serák L., Čáp J., Pokorný J.: Proc. J. Heyrovský Memorial Congress on Polarography, Vol. II, Prague 1980, p. 158.
22. Thomas R. F., Both R. L.: *Environ. Sci. Technol.* 7, 523 (1973).

---



---

## 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ВОД

П. Хофманн

### 12.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе будет рассмотрено применение амперометрического сенсора Кларка для определения концентрации  $O_2$  в воде с целью детектирования в ней токсичных веществ, используя



эффект ингибирования этими веществами аэробного разрушения органических веществ культурой организмов, играющей роль индикатора\*.

Детектирование токсичности как свойства материала, оказывающего вредное влияние на живые организмы, является повседневной задачей всех лабораторий, прямо или косвенно связанных с проблемами окружающей среды. Полученная при этом информация важна для промышленного контроля и научных исследований, а также для контроля, управления и планирования различных сфер деятельности человека — от локальных масштабов до глобальных.

Подход к детектированию токсичности и применяемые при этом методы определяются тремя основными факторами: 1) объектом, на который воздействуют токсичные вещества (человек, животное, растение, микроорганизм и т.д.); 2) окружающей средой, в которой это воздействие происходит (атмосфера, вода, полезные ископаемые, почвы и т.д.); 3) способом воздействия или типом загрязнения (через пищевые продукты, респираторно, путем прямого контакта и т.д.).

В методическом аспекте нельзя не учитывать тот факт, что существуют различия в характере взаимодействия токсичных веществ с объектом (специфичность влияний на определенные жизненные процессы, скорость воздействия, накопление в организме, влияние состава и физических свойств окружающей среды на интенсивность воздействия, усиление или подавление влияний для смесей токсичных веществ и т.д.), в чувствительности индикаторных организмов различного типа даже в пределах одной формы и в адаптируемости индикаторных организмов к токсичному веществу. Для выбора метода контроля, аппаратуры и экспериментальных условий наиболее важна проблема совпадения или идентичности поведения токсичного вещества в аналитической микросистеме и в природной или технологической макросистеме.

В настоящей главе рассмотрение этой обширной тематики будет ограничено определением токсичности воды или веществ, содержащихся в водах, и методами определения токсичности отдельных веществ, особенно отходов и сбросов, попадающих в воду.

Наиболее известными и широко используемыми являются биологические методики контроля, основанные на мониторинге поведения индикаторных организмов, введенных в пробу (пробу контролируемой воды, пробу разбавленной исходной воды, раствор контролируемого вещества, а также пробы контролируемой воды, подготовленные фильтрацией, нейтрализацией и т.д.),

---

\* Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water; Am. Publ. Health Assoc., 13 th Ed., New York, 1971.

и сопоставлении отклика или показателя состояния этих организмов с аналогичным показателем для нетоксичной окружающей среды. Роль индикаторов могут выполнять различные виды рыб, червей, планктона, дрожжей, микроорганизмов, водных или культивируемых растений. В зависимости от типа индикатора исследуют один или несколько параметров, например скорость перемещения индикатора, его положение или ориентацию в контролируемой среде, изменение окраски, частоту работы жабр, зазор при сближении створок раковин, сокращение мышечных тканей, плазмолиз и разрушение клеток, скорость роста, отмирание и другие параметры, которые можно оценить макро- или микроскопическими способами. Для большинства методов разработаны системы точных статистических оценок, а в некоторых случаях мониторинг параметров автоматизирован, например при оценке скорости передвижения рыб, частоты респирации, развития микроорганизмов и т. д.

Другую группу методов контроля составляют биохимико-физиологические тесты, основанные на сравнении параметров, характеризующих нормальное поведение организма или биокультуры, с теми же параметрами, наблюдаемыми под воздействием контролируемой пробы. В этом случае в качестве индикаторов используют рыб, а особенно часто монокультуры или смешанные культуры микроорганизмов, дрожжей, заквасок, биокультуры уже завершившие свое развитие или биокультуры на определенной стадии их роста. Контролируемым параметром является или количество вещества, потребляемого в процессе респирации (например,  $O_2$ ), или аэробного биохимического разрушения органических веществ живыми организмами, или количество генерированного вещества, например,  $CO_2$  в условиях аэробной минерализации метана, жирных кислот при анаэробном разрушении веществ,  $O_2$  в процессе ассимиляции и т. п. Биохимические процессы непрерывно контролируют с помощью классических манометрических и объемных методов, которые доведены до высокой степени унификации, а также электрохимических методов, успешное развитие которых стало возможным только после создания амперометрического сенсора Кларка. Ниже описана область применения электрохимических анализаторов как средства оценки токсичности; кроме того, интерпретированы виды и уровни показателей, полученных при электрохимических измерениях.

## 12.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ВОДЫ

Описанное в данном разделе определение токсичности основано на сравнении характеристических параметров анаэробного биохимического разрушения органических веществ индикаторными организмами в среде, содержащей испытуемое вещество,

с теми же параметрами, найденными для среды сравнения, не подвергнутой воздействию этого вещества. Такой биохимический процесс, составляющий аналитическую основу метода, непрерывно контролируют путем измерения степени потребления  $O_2$ , выступающего в качестве суммарного параметра.

Метод включает две различных методики проведения контроля. По первому варианту испытуемое на токсичность вещество добавляют в пробу одновременно с прививкой индикаторного организма (культурой индикаторного организма) и проводят мониторинг влияния испытуемого вещества на трех стадиях: на начальной стадии адаптации культуры; на стадии полного ее развития, сопровождающегося разрушением органического субстрата, и на конечной стадии после разложения органических питающих культуру веществ. Ниже описаны два типа анализаторов, применяемых для осуществления данной методики. Третий тип анализатора используют в другой методике, основанной на внесении уже полностью развившейся индикаторной культуры в испытуемые вещества с мониторингом влияния этого вещества на интенсивность жизненных функций организмов. В качестве количественного показателя используют изменение скорости потребления кислорода или полное прекращение данного процесса.

Характеристические параметры аналитического процесса (в первой методике — это продолжительность стадии задержки влияния, т. е. первой стадии после прививки; скорость потребления кислорода в процессе стадии полного развития культуры и, вероятно, стадии разрушения органического субстрата, а во второй методике — скорость потребления кислорода), определенные в присутствии испытуемого вещества, выражают как функции концентрации этого вещества, одновременно с показателями для холостого эксперимента сравнения, в котором концентрация этого вещества равна нулю. Во второй методике показатели для сравнения могут быть также получены путем измерений в той же системе до введения испытуемого на токсичность вещества. Полученные зависимости характеризуют: 1) концентрационный интервал, в пределах которого испытуемое вещество не влияет на биохимический процесс или отдельные его стадии; 2) области различных интенсивностей воздействия на индикатор и 3) предельную концентрацию испытуемого вещества, выше которой организмы индикаторной культуры разрушаются или их развитие прекращается.

#### 12.2.1. ОСНОВНОЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Описанные выше принципы и методики определения токсичности являются общими для многих методов. На их основе разработаны варианты для разных целей и условий. Основной био-

химический аналитический процесс модифицирован по многим показателям; прежде всего это относится к выбору состава и концентрации органического субстрата, выбору вида и состояния биокультуры, а также определенной стадии ее развития, а также выбору условий анализа. Большинству перечисленных факторов и требованиям к веществу-индикатору отвечает кислород, чем и определяется выбор аппаратурного оформления метода контроля.

В качестве субстратов используют природные органические вещества, находящиеся в пробах вод (поверхностных, сточных и т. д.), искусственные смеси, моделирующие составы вод определенного типа, или отдельные, биологически легко разрушаемые соединения (глюкоза, глутаминовая кислота и др.). Первые два вида субстратов нужны для проведения тестов в аналогичных реальных условиях; второй и третий виды — при проведении обобщенного сопоставления результатов и унифицирования методик контроля. Концентрацию органического питательного соединения в разных тестах варьируют в широких пределах — от миллиграммов до граммов в литре, в соответствии с составами контролируемых сред (от незагрязненных поверхностных вод до концентрированных сточных вод). Концентрацию выбирают исходя из того, насколько близок состав проверяемой модели к составу реальной воды; этот выбор также зависит от типа применяемого индикаторного организма.

Не связанные с аналитической реакцией минеральные питательные вещества добавляют в систему в количествах, не вызывающих ускоренного развития биокультуры во время теста. Обычно используют унифицированные или хорошо известные растворы, содержащие главным образом соединения фосфора или азота (например, раствор Кнопа или просто воду, служащую разбавителем при определении БПК).

Решающую роль при определении токсичности и интерпретации полученных результатов играет форма существования или тип индикаторного организма. При выборе этого организма следует учитывать чувствительность отдельных форм его существования или вида к различным компонентам воды, а также соответствие выбранной модели совокупности преимуществ, недостатков и экспериментальных свойств применяемых монокультур и смешанных биокультур, их соответствие предписаниям и рекомендациям стандартизованных методов. На практике обычно используют следующие типы культур индикаторных организмов:

- 1) культуры организмов, извлеченные непосредственно из окружающей среды, подвергнутые минимальной обработке и применяемые спустя короткое время после выделения; при этом удастся смоделировать биологическое состояние и свойства данной контролируемой системы при токсичности, соответствующей

условиям в этой системе (например, микроорганизмы, сконцентрированные центрифугированием из поверхностных или сточных вод, активированных илов и т. п.);

2) биокультуры, извлеченные из данной окружающей среды и прошедшие предварительную обработку по определенной программе для применения в тесте на токсичность (например, культивацией для адаптации к условиям теста, составу субстрата, температуре и т. д.);

3) смешанные биокультуры, выделенные из различных типов стоковых биологических материалов (например, высушенных активированных илов, лиофилизированных культур речных организмов и т. д.), с предварительно установленными свойствами;

4) монокультуры различных микроорганизмов, выделенных из специально отобранных культур, и смешанные в определенных соотношениях культуры, полученные из этих монокультур.

Приготовление биокультуры для теста на токсичность включает множество стадий и операций, от простейших до весьма сложных, метод микробиологического выделения и применение автоматизированных биостатов. Такие процедуры должны удовлетворять требованиям конкретного применения биокультуры: малые количества культур готовят для операций прививки, а их большие объемы необходимы для мониторинга токсичности с развивающейся культурой. Контроль операций выделения (культивация) сосредоточен на составе применяемых форм и состоянии культуры, а также на достижении воспроизводимых свойств культур, получаемых одновременно или последовательно.

Помимо видов субстрата и индикаторной культуры, эффективность теста на токсичность определяется условиями эксперимента, особенно температурой (аналогичной реальной системе или стандартизованной, 20 °C), количеством светового потока (влияющего на ассимиляцию), движением среды (обычно перемешиваемой), объемом и геометрией реакционных сосудов.

#### 12.2.2. ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ

При определении токсичности водной среды общими стали три типа проб: а) пробы реальной воды с естественным химическим и биологическим составом; б) вещества, выделенные из проб реальной воды, в основном концентраты, и в ряде случаев фракции от общего содержания исходных веществ; в) вещества, которые вносятся или могут вноситься водой и токсичность которых для гидросферы установлена (стоки, промышленные, сельскохозяйственные, бытовые отходы и т. д.).

Перед проведением анализа пробы проходят предварительную обработку (пробы воды и растворов) или подвергаются

растворению (пробы твердых материалов). Для воды и растворов пробоподготовка включает нейтрализацию, удаление нерастворимых веществ или гомогенизацию (в тех случаях, когда твердые вещества участвуют в определении) и разбавление, зависящее от выбранной методики анализа. Приготовление концентратов и фракций проб осуществляют путем выпаривания при атмосферном давлении или в вакууме, дистилляции из различных сред, экстракции, осаждения и препаративной хроматографии. Отбор, защита и хранение проб аналогичны обычным процедурам в аналитической химии водных растворов.

## 12.3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Ниже будут рассмотрены три типа анализаторов для определения физиологической токсичности, с помощью которых удается удовлетворить целую совокупность требований, касающихся экономии воды и охраны окружающей среды.

### 12.3.1. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ АНАЛИЗАТОРА ТИПА I

Анализатор определяет концентрацию растворенного кислорода с помощью мембранного сенсора при постоянной температуре в перемешиваемом замкнутом пространстве (инкубационный сосуд), целиком заполненном пробой; определение ведут одновременно в нескольких инкубационных сосудах при различных разбавлениях проб и растворов сравнения по выбранной методике.

**Конструкция анализатора.** Анализатор состоит из трех функциональных частей: реакционной (инкубационный сосуд с кислородным сенсором), вспомогательных устройств (мешалка, ванна для стабилизации проб и термостат) и регистратора. Общий вид прибора дан на рис. 12.1.

Измерительно-реакционная часть (рис. 12.2) включает инкубационный сосуд (бутыль) объемом от 300 до 500 мл со стеклянной резьбой на плоской стеклянной горловине (серийно выпускаемая медицинская бутыль) с сенсором, введенным в горловину. Кислородный мембранный сенсор SRT03 (разработан WRI и изготовлен Chemproject, ЧССР) имеет серебряный катод, анод из оксида кадмия, заполняется 1 М КОН и закрывается полиэтиленовой мембраной (толщина 0,045 мм). Для концентраций кислорода 1 мг/л при 20 °С отклик сенсора лежит в пределах 0,55—0,70 мкА, а 90% от полного значения отклика достигают за 15—20 с.

Вспомогательные устройства состоят из шеститочечной магнитной мешалки и стабилизирующей водяной ванны. Регистратор является шестипозиционным с чувствительностью 2 мВ на всю длину шкалы. Сенсор подсоединен к регистратору через

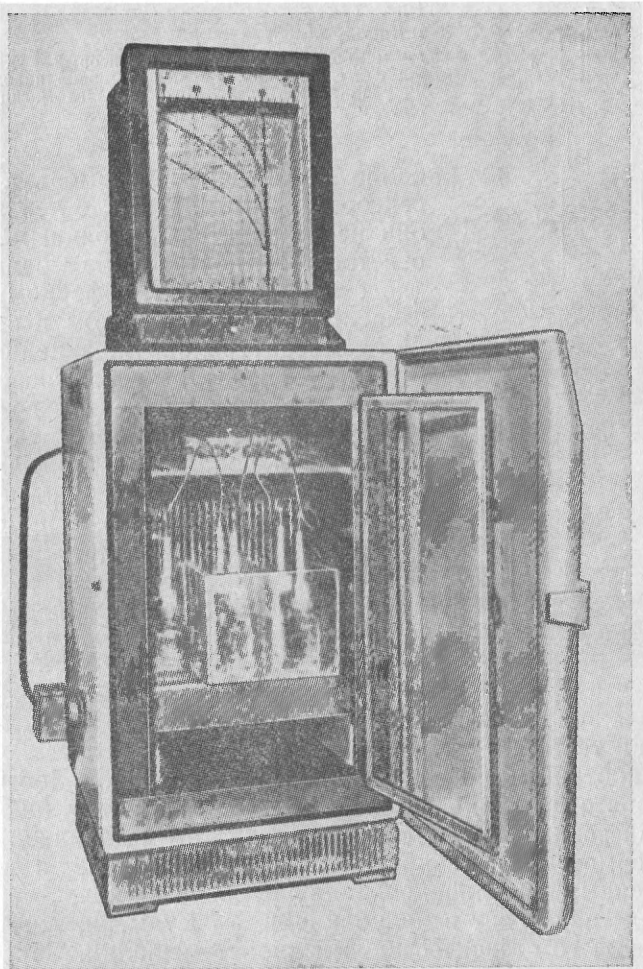


Рис. 12.1. Общий вид анализатора токсичности типа I

регулирующие потенциометры (1 кОм), служащие для поддержания чувствительности и градуировки. Шкалу регистратора градуируют для концентраций  $O_2$  от 0 до 10 мг/л.

**Работа анализатора.** Подготовку анализатора к работе, т.е. термостатирование пробы при данной температуре и градуировку сенсора, следует проводить за день до теста. Термостат подключают к стабилизирующим водяным ваннам, заполненным водой. В одной из ванн на магнитную мешалку помещают сосуд, по содержимому которого проводят градуировку сенсоров, и начинают насыщать его воздухом, включают перемешива-

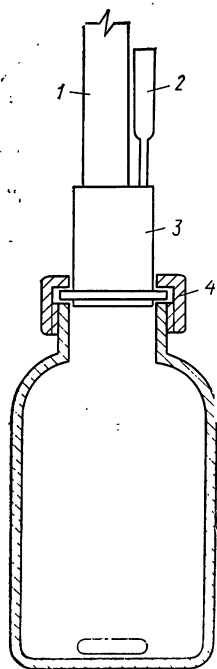


Рис. 12.2. Инкубационный сосуд с удлинителем и кислородным сенсором:

1 — мембранный кислородный сенсор; 2 — указатель уровня; 3 — удлинитель; 4 — затвор; проба находится внутри инкубационного сосуда, снабженного магнитной мешалкой

вание и закрывают термостат. Сигнал сенсоров регистрируют до тех пор, пока они не становятся постоянными, что соответствует достижению равновесного (по отношению к атмосферному  $O_2$ ) насыщения воды кислородом и стабилизации температуры окружающей среды. По отсчету температуры градуировочного сосуда и значению давления воздуха по таблицам находят равновесную концентрацию кислорода в воде; сигналы сенсора поддерживают на установленном уровне (базовая линия) с помощью регулирующих потенциометров. Сенсоры вводят в градуировочный сосуд при включенном термостате с мешалкой. Рекомендуется проверять, а если необходимо, то и корректировать градуировку перед началом определения. Получен-

ное значение регистрируется в качестве начала отсчета при выполнении теста.

Обработанные по выбранной методике пробы (обычно пять растворов с различной степенью разбавления тестируемой пробы) с внесенным органическим субстратом и добавкой биоккультуры термостатируют при заданной температуре и насыщают атмосферным кислородом одновременно с холостой пробой. Растворы переносят в инкубационные сосуды, удаляют пузырьки воздуха со стенок сосудов и вводят мешалки. Сенсоры медленно извлекают из градуировочного сосуда, удаляют с их поверхности капельки воды фильтровальной бумагой, погружают в сосуды, стараясь избежать образования пузырьков воздуха, и закрепляют на крышках. Объем пробы, вытесненный из сосуда, должен достигать примерно половины высоты широкой части трубки-уровнемера, закрепленной в тефлоновой или полиэтиленовой перфорированной пробке. Сосуд помещают в стабилизирующую ванну в термостате и проводят описанную операцию со следующим сосудом. После того как установят все сосуды, термостат закрывают и отмечают на регистрирующей ленте время начала теста. Начальная концентрация кислорода во всех сосудах обычно одинаковая и соответствует насыщению; небольшие различия в условиях на начальной стадии теста



(максимально в пределах 30 мин) чаще всего вызваны неточной регулировкой температуры растворов в разных сосудах.

Концентрацию кислорода контролируют в процессе теста с требуемой частотой замеров. Если эксперимент продолжается несколько дней, отклик сенсора регистрируют с интервалом в 72 с для каждого сосуда. Температуру воды контролируют ежедневно в одной из стабилизирующих ванн с одновременной регистрацией барометрического давления.

По завершении теста сенсоры извлекают из сосудов, помещают в держатель градуировочного сосуда, заполненного термостатированной и насыщенной атмосферным кислородом водой, и проводят переградуировку так же, как перед проведением теста, фиксируя температуру и давление воздуха.

Описанная выше методика применяется для параллельных тестов на растворах с различной концентрацией испытуемого вещества. Если при этом следует контролировать влияние вещества на развитие биокультуры, то испытуемое вещество добавляют в инкубационный сосуд со средой, для которой регистрируется потребление кислорода, через отверстие в держателе сенсора, а лучше это делать с помощью шприца с длинной иглой или через капиллярную трубку с одновременным отсасыванием вытесненной при этом жидкости с помощью водяного насоса. Объем добавленного раствора не должен превышать  $\approx 3\%$  от объема сосуда, чтобы избежать нарушения концентрационных отношений компонентов в среде. В тех случаях, когда добавки делают одновременно в несколько сосудов, рекомендуется добавлять в каждый сосуд одни и те же объемы воды или растворов различной концентрации.

### 12.3.2. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ АНАЛИЗАТОРА ТИПА II

Данный анализатор определяет концентрацию кислорода с помощью кислородного сенсора в газовой фазе инкубационного сосуда, частично заполненного пробой, при постоянных температуре и скорости перемешивания. Газовая фаза свободна от  $\text{CO}_2$  и контактирует через капилляр с окружающей атмосферой (для компенсации потребления кислорода засасываемым в сосуд воздухом). Анализатор включает несколько инкубационных сосудов для раствора сравнения и проб с различной степенью разбавления, предварительно обработанных и проанализированных по данной методике.

**Конструкция анализатора.** Анализатор фактически идентичен анализатору типа I (см. разд. 12.3.1) за исключением небольших отличий, обусловленных определением кислорода в газовой фазе, необходимостью удаления  $\text{CO}_2$  из этой фазы и контактом внутреннего объема инкубационного сосуда с внешней окружающей атмосферой.

Сенсор кислорода размещают на держателе таким образом, что его кончик расположен в 20—30 мм над дном держателя. Вокруг сенсора располагают кольцо из стекловолоконной фильтровальной бумаги, которое закрепляют эластичным тefлоновым зажимом ниже держателя. Перед тем как ввести сенсор в сосуд с пробой, кольцо смачивают  $\approx 0,2$  мл 70%-го раствора КОН (улавливание  $\text{CO}_2$ ). Шкалу регистратора градуируют в процентах, нанося от 110 до 120 делений.

**Действие анализатора.** Подготовку анализатора к измерениям следует проводить перед каждым тестом так же, как для анализатора типа I, но в градуировочном сосуде должно быть небольшое количество воды, чтобы кончики сенсоров контактировали с воздухом. Измеряют температуру воздуха внутри термостата. Сигналы кислородных сенсоров устанавливают на уровне 100% с помощью калибровочных потенциометров.

Предварительно подготовленные пробы (обычно пять растворов с различной степенью разбавления исходной пробы) и холостую пробу термостатируют при заданной температуре и при необходимости насыщают атмосферным кислородом. В зависимости от заданной области концентраций кислорода (см. выше) помещают в инкубационный сосуд определенное количество пробы, вводят сенсор (с кольцом из фильтровальной бумаги, смоченной щелочью), закрепляют и закрывают трубки пробками. Сосуды помещают в стабилизирующие ванны на магнитную мешалку и перемешивают пробу. Закрывают термостат и отмечают начало теста на диаграмме регистратора.

Регистрация контрольных значений во время теста, частота градуировки и условия регистрации конечных значений аналогичны описанным для анализатора типа I.

Если для определения токсичности используется развивающаяся культура индикаторных организмов, испытуемое вещество добавляют спустя заранее выбранный промежуток времени через отверстие в держателе сенсора с помощью шприца. Объем добавленного раствора не должен быть большим, чтобы избежать нарушения концентрационных отношений компонентов в контролируемой среде и больших изменений в соотношении объемов газовой и жидкой фаз в инкубационном сосуде ( $\approx 3\%$  от меньшего из объемов).

### 12.3.3. ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ АНАЛИЗАТОРА ТИПА III

Анализатор измеряет концентрацию растворенного кислорода с помощью мембранного сенсора в замкнутом пространстве (измерительном сосуде), в которое периодически вводят небольшую часть испытуемой пробы, а основную часть этой пробы постоянно насыщают воздухом в открытом сосуде. Температуру

Рис. 12.3. Анализатор токсичности типа III.

Пояснения см. в тексте

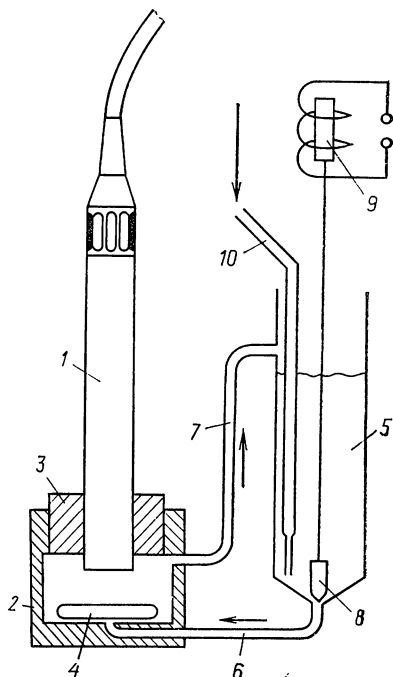
и скорость перемешивания в измерительном сосуде поддерживают постоянными. Анализатор имеет один или несколько измерительных сосудов для работы в испытуемой среде и анализа проб, прошедших предварительную обработку и проанализированных по заранее выбранной методике.

### Конструкция анализатора.

Анализатор состоит из четырех функциональных частей: реактора (включая инкубационный сосуд, соединенный клапаном с измерительным сосудом, содержащим мембранный сенсор); вспомогательных устройств (к ним относятся мешалки, стабилизирующие ванны, термостат, аппаратура для насыщения проб воздухом); контролирующего блока и регистратора.

Реактор (рис. 12.3) состоит из мембранного сенсора кислорода 1, закрепленного в измерительной ячейке 2 посредством фторпластовой пробки с накидной гайкой 3. Измерительная ячейка ( $\approx 15$  мл) имеет цилиндрическую форму и снабжена двумя отводами. Верхний отвод расположен тангенциально по отношению с перемещению жидкости, перемешиваемой магнитной мешалкой 4. Ячейка 2 снабжена небольшим насосом для циркуляции раствора (давление в насосе  $\approx 5-7$  см вод. ст.). Инкубационная ячейка 5 выполнена в виде стеклянного цилиндра (200—300 мл) с двумя отводами. Донный отвод 6 снабжен клапаном. Роль седла клапана 8 выполняет резиновое кольцо на стеклянном стержне, соединенном с сердечником электромагнита 9. Входное отверстие для жидкости в инкубационный сосуд 7 и выходной патрубок 6 подсоединены трубками к измерительной ячейке. Трубка для насыщения пробы воздухом 10 присоединена к небольшому компрессору. Анализатор снабжен стабилизирующей ванной для двух или трех реакторов, подсоединенной к проточному лабораторному термостату.

Система контроля управляет электромагнитным клапаном и включает реле времени, подающее сигнал закрытия (сигнал



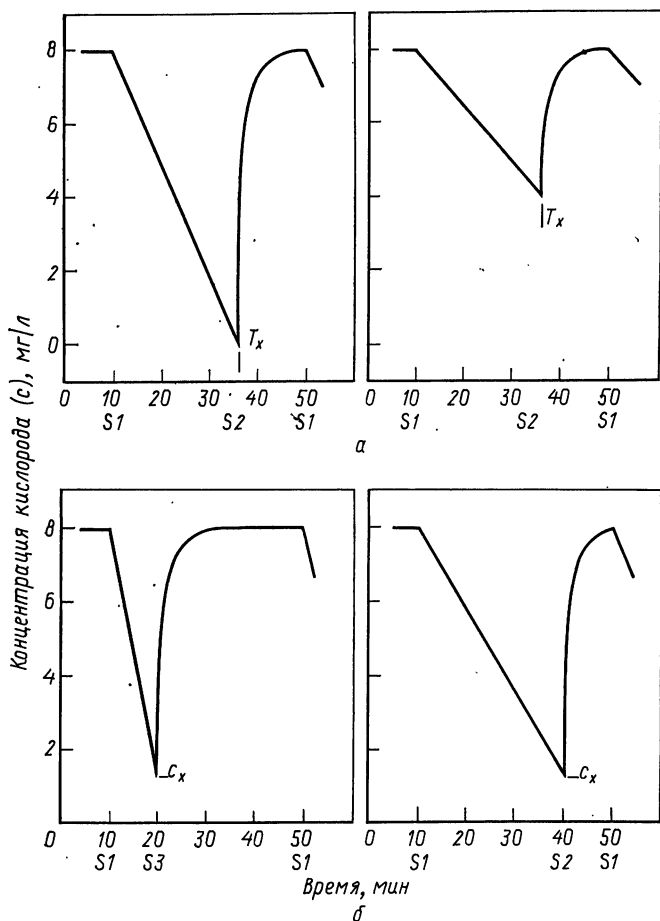


Рис. 12.4. Кривые потребления кислорода в среде сравнения и после добавления токсичного вещества, зарегистрированные анализатором типа III:

*a* — измерение при постоянной длительности измерительной стадии; *б* — измерение по достижении постоянной конечной концентрации кислорода. Контролируемые по времени сигналы S1, S2 и S3 отмечены на шкале времени,  $T_x$  — момент добавления токсичного вещества,  $C_x$  — его концентрация

S1) или открытия (сигнал S2) для клапана 8. Клапан также может открываться по сигналу S3, подаваемому терминальным переключателем регистратора (в методиках, предусматривающих проведение стадии измерения по достижении заданной концентрации кислорода, как показано на рис. 12.4, б). Продолжительность сигналов S1 и S2 может выбираться в пределах от 0 до 120 мин, при сохранении постоянства временного интер-

вала между сигналами. Сигнал  $S_3$  можно регулировать в пределах всего интервала определяемых концентраций кислорода (от 0 до 10 мг/л).

**Действие анализатора.** Анализатор работает непрерывно при проведении теста в режиме временных циклов. Каждый цикл состоит из стадий измерения и регистрации в пределах заданной продолжительности цикла (15—120 мин), выбираемой в зависимости от свойств испытуемой среды. Стадия измерения занимает 10—110 мин, а стадия регенерации должна составлять не менее 5, а лучше 10 мин; допускается увеличение времени регенерации.

Стадию измерения начинают с момента прекращения циркуляции контролируемой среды (сигнал  $S_1$  на рис. 12.4) в реакторе и изоляции от воздуха жидкости в измерительной ячейке.

Регистрируемое уменьшение концентрации кислорода соответствует скорости его потребления в биологическом процессе, протекающем в испытуемой среде (см. временной интервал, следующий за сигналом  $S_1$ ). Стадия измерения заканчивается по истечении заданного времени (сигнал  $S_2$  на рис. 12.4, а) или по достижении заданной концентрации кислорода в измерительном сосуде (сигнал  $S_3$  на рис. 12.4, б) путем возобновления циркуляции раствора через измерительный и инкубационный сосуды.

Стадию регенерации начинают с момента возобновления циркуляции, при этом в измерительную ячейку засасывается раствор из насыщенного воздухом инкубационного раствора и регистрируется быстрое увеличение концентрации кислорода (см. рис. 12.4, после сигналов  $S_2$  или  $S_3$ ). Содержимое измерительной ячейки быстро смешивается с поступившим раствором и концентрация кислорода медленно достигает равновесного значения. Равновесное состояние зависит от скорости потребления кислорода испытуемой средой и от эффективности работы подающей воздух аппаратуры. Для достижения равновесия требуется некоторое время, но сам факт равновесия не является необходимым условием для начала следующего цикла. Регистрируемые показатели во время стадии регенерации служат только для выбора режима работы анализатора.

**Управление анализатором.** Подготовку анализатора проводят за сутки до выполнения анализа; систему очищают, заполняют дистиллированной водой и подключают к термостату и аэрирующему устройству. Интервалы стадий измерения и регенерации регулируют, меняя время включения системы подачи воздуха или положения переключателя регистратора в зависимости от заданной концентрации кислорода. Переключатель блокирующий подключение воздуха к реактору на стадии регенерации, и переключатель регистратора переводят в рабочее

положение. После стабилизации сигнал значения равновесной концентрации кислорода регулируют с помощью потенциометра; градуировку системы проводят в начале анализа.

Термостатированные пробы смешивают с испытуемым веществом и раствором питательных веществ при непрерывном перемешивании сразу же после заполнения реактора, при этом время от начала воздействия токсичного вещества до начала первой стадии измерений должно быть минимально коротким.

Содержимое реактора (вода, используемая для градуировки кислородного сенсора) удаляют через тонкую трубку, которую вводят после того, как открывают магнитный клапан, прекращают перемешивание и подачу воздуха в самую нижнюю точку инкубационного сосуда в донном выходном отверстии, благодаря чему измерительный и инкубационный сосуд опорожняются. Реактор заполняют испытуемой смесью на 0,5—1,0 см ниже верхнего отводного отверстия инкубационного сосуда. Перемешивание раствора вначале проводят с малой скоростью, а после удаления из измерительной ячейки всех пузырьков воздуха скорость перемешивания увеличивают. Электромагнитный клапан устанавливают в заданное положение и начинают подачу воздуха. Время стадии регенерации регулируют таймером, после чего приступают к измерению.

По истечении времени теста анализатор опорожняют, как описано выше, и удаляют остатки биоорганизмов со стенок ячейки. После проведения долговременных тестов следует размонтировать кислородный сенсор и очистить измерительную ячейку с мембраной сенсора. При частом применении анализатор на свободное от работы время заливают водой.

Если методика предусматривает прямое добавление токсичного вещества, порядок работы анализатора аналогичен описанному выше; реакторы заполняют испытуемым раствором и проводят не менее трех измерительных циклов с целью оценки воспроизводимости измерений и получения основных параметров введенного организма (скорости потребления кислорода). Затем добавляют небольшое количество проверяемого вещества (разбавление раствора, содержащего биоорганизм, должно быть незначительным) на стадии регенерации за 1—2 мин перед началом конечной стадии измерения. За это время раствор полностью смешивается с введенным веществом в условиях аэрации и циркуляции среды реактора.

## 12.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

При работе с анализатором типа I полученные результаты представляют собой временную зависимость биохимического потребления кислорода, растворенного в замкнутой системе

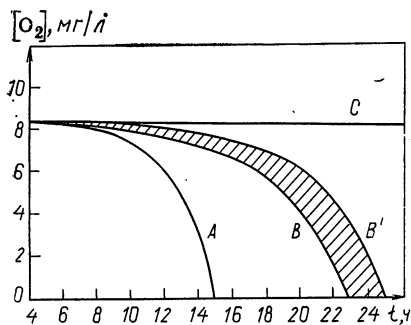


Рис. 12.5. Потребление кислорода средой сравнения (кривая А) в присутствии вещества, влияющего на рост биоорганизма (В и В') и в присутствии токсичного вещества (С).

Заштрихованная область соответствует разности в потреблении  $O_2$  в условиях В и В'

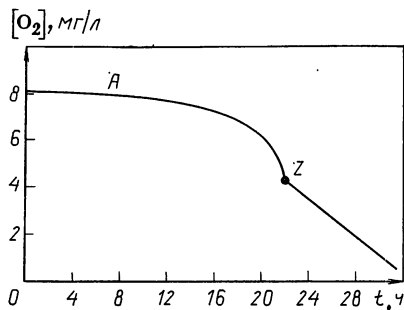


Рис. 12.6. Расчет потребления кислорода.

Токсичное вещество добавлено в момент времени Z

окружающей среды. На рис. 12.5 (кривая А) приведена типичная регистраграмма для среды с низкой концентрацией субстрата ( $\leq 8$  мг/л БПК<sub>5</sub>). После короткой стадии адаптации происходит разрушение органического вещества, продолжающееся до тех пор, пока потребление кислорода не достигнет значения, отвечающего полному разложению субстрата, и концентрация кислорода начинает изменяться в очень небольших пределах (разложение микробиологической культуры). Кривая А соответствует первой стадии карбонизации при разрушении органических веществ. Кривая В отвечает процессу в растворе, содержащем вещество, влияющее на развитие биоорганизмов. Начальная фаза адаптации более продолжительна, поскольку скорость развития культуры ниже, а потребление кислорода меньше. Кривая С соответствует условиям токсичной среды, в которой развитие организмов не происходит и концентрация кислорода остается приблизительно на уровне исходного значения.

Мониторинг влияния токсичного вещества на культуру индикаторных микроорганизмов на стадии их развития демонстрирует рис. 12.6. Кривая А описывает холостой опыт. Точка Z отвечает моменту добавления токсичного вещества. Продолжение кривой отражает возможное влияние токсичного вещества на испытуемый организм.

Интервал функционирования анализаторов типа I лежит внутри области насыщения системы атмосферным кислородом, т.е. в области его содержания от 0 до 9 мг/л при 20 °С, и мо-

жет быть расширен до  $\approx 30$  мг/л при насыщении чистым кислородом.

Результаты, полученные с анализатором типа II, аналогичны, но рабочий интервал шире и определяется отношением объемов жидкой и газовой фаз в инкубационном сосуде. При оценке рабочего интервала анализатора по кислороду следует помнить, что речь идет о замкнутой системе, т.е. об условиях, когда имеющееся количество кислорода эквивалентно объему воздуха, который составляет 1,2 от объема газовой фазы в реакторе (аспирация воздуха заменяет потребление кислорода). Анализаторы типов I и II используют по существу для одинаковых целей.

Для анализатора типа III полученные результаты оценивают по значениям скорости потребления кислорода на стадии измерения для холостого опыта и среды, содержащей токсичное вещество, или после добавления этого вещества (см. рис. 12.4).

Помимо аналоговых регистрограмм, рассмотренных в данной главе, сигнал анализаторов можно зафиксировать в цифровой форме и обработать с помощью компьютера. Программное обеспечение для такой обработки сигналов достаточно просто, поскольку изучаемые процессы легко описываются математически.

\* \* \*

Обсужденный выше метод контроля разработан на основе данных по изучению различных форм индикаторных организмов на основе моно- и смешанных культур и методов культивации с целью улучшения воспроизводимости свойств применяемых индикаторов. Кроме мониторинга потребления кислорода следует обратиться к таким параметрам, как генерация  $\text{CO}_2$ , тип и динамика образования кислородных метаболитов и изменения формы и концентрации минеральных питательных веществ. Для этих целей более детальную информацию получают с помощью биологического процесса в присутствии и отсутствие токсичных веществ, оценивая интенсивность влияния последних, характер и время их воздействия. Одновременно совершенствуются методы оценки влияния токсичности и способы интерпретации результатов, полученных для природных и искусственных (например, промышленных) систем.



---

# 13. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛОГОВЫХ СХЕМ В КОНСТРУКЦИЯХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

*Ф. Опекар*

Как следует из предыдущих глав, большую часть электроаналитических измерений можно осуществлять с помощью относительно простой аппаратуры, особенно в тех случаях, когда к автоматизации этих измерений не предъявляются высокие требования.

В области охраны окружающей среды, связанной со множеством одновременно действующих точек контроля (измерений), немалую роль играет стоимость средств контроля. Поэтому важно предусмотреть возможность конструирования по возможности простых приборов, которые можно было бы изготовить непосредственно в аналитической лаборатории на основе доступных серийно выпускаемых интегральных схем. Основной тенденцией современного химического приборостроения, особенно в промышленно развитых странах, как это следует из программ различных международных организаций, является использование полупроводниковых приборов на микросхемах [1].

## 13.1. ВВЕДЕНИЕ

Большую часть современного лабораторного оборудования составляют электронные измерительные приборы, с помощью которых исследуемый объект подвергается соответствующему воздействию, а регистрируемый при этом воздействии отклик дает информацию о состоянии и свойствах объекта. Современная электроника достигла уровня, позволяющего сконструировать практически любую измерительную аппаратуру. При этом более важным фактором, ограничивающим получение новой информации, следует считать промежуточное звено (сенсор) между объектом и измерителем, чем собственно способ обработки получаемого сигнала.

Для химика-аналитика важно, что современные электронные элементы (интегральные схемы) выполняют определенные функции (и при том в полном объеме) таким образом, что зависимость между входным и выходным электрическими сигналами может быть описана простыми соотношениями. Пользова-

теля, как правило, не интересует внутренняя «жизнь» электронной схемы, а заботит только ее работа в целом. При таком подходе химик, не обладающий специальными знаниями в области электроники, не знакомый с функциями и особенностями интегральных схем, все-таки может на основе этих схем конструировать измерительные приборы в аналитической лаборатории. Описание подобных приборов, собранных из интегральных схем, стало неотъемлемым разделом современной химической литературы.

Однако следует иметь в виду, что в тех случаях, когда набор электронных компонентов так широк, что позволяет изготовить даже цифровой компьютер, предпочтение по мере возможности все же следует отдавать серийно выпускаемым приборам. Самодельные конструкции полезны, если речь идет об уникальных или одноцелевых специализированных приборах, не требующих частой смены возлагаемых на них функций и рабочих параметров. Это относится, например, к анализаторам, непосредственно связанным с сенсором и работающим в полевых условиях независимо от электросети. Такие устройства часто весьма просты и состоят из источника заданного тока, потенциостата, конвертера (преобразователя) импеданса и т. д., облегчающих измерительный процесс и улучшающих воспроизводимость результатов.

Интегральные схемы применяют преимущественно в тех случаях, когда необходимо проверить возможности многих методов для решения конкретной проблемы и нет возможности одновременно иметь все необходимые для этого приборы. В этом случае возможна компоновка приборов, параметры которых не могут соперничать с аналогичными показателями дорогостоящей серийной аппаратуры, но могут удовлетворять требованиям, выдвигаемым решаемой задачей.

Значительная группа интегральных схем включает аналоговые и линейные схемы, использование которых, чаще всего операционных усилителей (ОУ), в измерительных контурах и особенно в химическом приборостроении, описано в работах [2, 3]. Авторы подробно обсуждают свойства различных типов ОУ и схемы их соединения при разных способах преобразования электрических сигналов.

В настоящей главе приведены отдельные схемы ОУ, наиболее часто применяемые в электроаналитических лабораториях, и примеры, иллюстрирующие использование этих ОУ в конструкциях различных электроаналитических приборов. Предполагается, что читатель знаком с основной функцией ОУ, а если нет, то необходимую информацию легко получить из упомянутых работ [2, 3].

При компоновке нижеописанных схем можно использовать ОУ практически любого типа, например ОУ серии 741. Лишь

в немногих случаях во входных каскадах следует использовать усилители с высоким входным сопротивлением и малым смещением тока (ОУ с полевыми транзисторами). Для обозначения ОУ на схемах, представленных ниже, приведены только цепи питания, а схемы компенсации и защиты даны в соответствующих каталогах на их конструкции.

Поскольку специфичность аналитических, в том числе и электроаналитических, методов определяется методами пробоотбора и пробоподготовки, а не обработкой аналитического сигнала, описанные в этой главе схемы представляют интерес для всего электроаналитического приборостроения, а не только для анализа конкретных объектов.

## 13.2. ИСТОЧНИКИ НАПРЯЖЕНИЯ И ТОКА

Источники напряжения и тока (заданного, линейно или нелинейно меняющегося во времени, периодического) относятся к наиболее важным составляющим большинства электроаналитических приборов. Принципы действия и конструкция таких источников весьма просты благодаря большим возможностям ОУ, что можно уяснить из рис. 13.1—13.3. При разработке источников напряжения или тока, как и при любом другом применении ОУ, предварительно следует рассмотреть: входное сопротивление (импеданс) схемы, смещение входного тока и максимально возможный выходной ток усилителя, которых можно достигнуть без искажения функционального назначения схемы или нарушения работы ОУ. Во внимание должно быть принято и максимально возможное выходное напряжение ОУ.

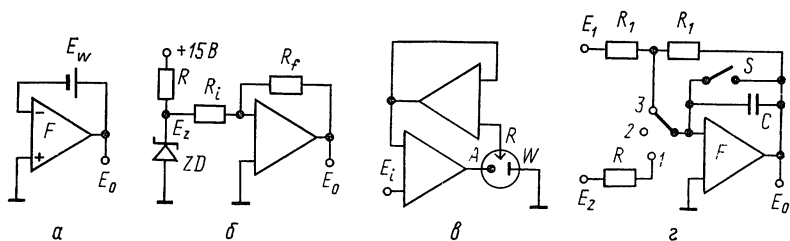


Рис. 13.1. Источники напряжения:

*a* — градуировочный источник напряжения, полученного например, от стандартного элемента Вестона, где  $E_0 = -E_w$ ; *б* — источник с изменяемым напряжением, полученным от диода Зенера,  $E_0 = -E_z(R_f/R_i)$ ; ток через диод устанавливают резистором  $R$  в зависимости от типа диода; *в* — потенциостат; *A* — вспомогательный электрод;  $R$  — электрод сравнения;  $W$  — рабочий электрод; *г* — источник линейно изменяющегося напряжения во времени для полярографических и вольтамперометрических определений с установкой начального потенциала  $E_1$ ; скорость изменения выходного напряжения  $dE_0/dt = -E_1/RC$ ; 1—3 — положения переключателя; 1)  $E_0 = -[E_1 + (I/RC) \int E_1 dt]$ ; 2)  $E_0 = \text{const}$ ; 3)  $E_0 = -E_1$ ; при замкнутом ключе  $S$  значение  $E_0 = 0$

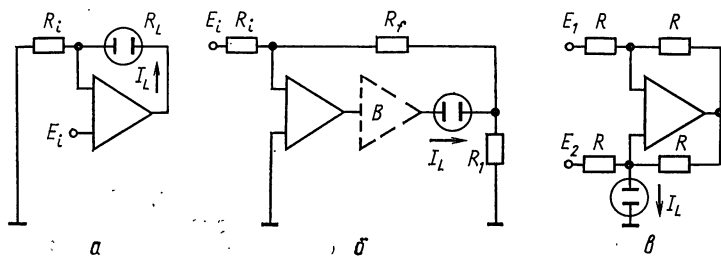


Рис. 13.2. Источники тока:

*a* — гальваностат,  $I_L = E_i/R_i$ ; *б* — гальваностат с плавающей нагрузкой: ток через нагрузку  $I_L = E_i(R_f + R_i)/R_i R_1$ , при достаточно больших  $I_L$  в схему должен быть добавлен дополнительный усилитель (пунктирная линия); *в* — гальваностат с заземленной нагрузкой (насос Хуулаанда); ток через нагрузку определяется разностью входных напряжений

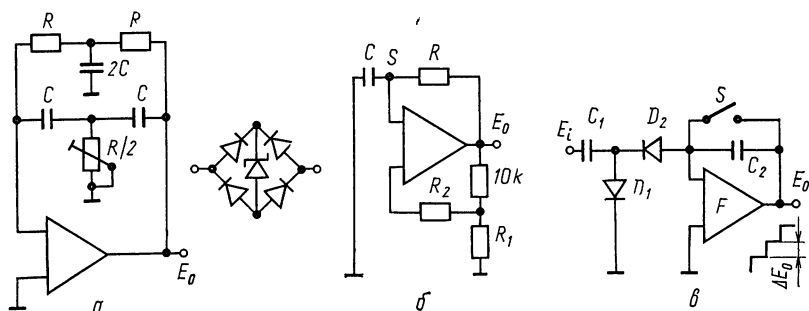


Рис. 13.3. Источники нелинейных напряжений — генераторы функций и осцилляторы:

*a* — генератор синусоидальных колебаний с частотой осцилляций  $f = 1/2\pi RC$ ; *б* — генератор квадратно-волнового напряжения (астабильный мультивибратор) с частотой  $f = 1/2RC \ln(1 + 2R_1/R_2)$ , напряжение треугольной формы может быть также отобрано в точке *S*; *в* — генератор ступенчатого напряжения. Схема начинает работать при открытии ключе *S*. Скорость увеличения  $E_0$  пропорциональна частоте  $E_i$  и увеличение  $\Delta E_0 = 2,5 E_i C_1/C_2$

### 13.3. ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

Общее требование, предъявляемое к вольтметру, состоит в том, что его входное сопротивление должно быть значительно выше внутреннего сопротивления измеряемого источника напряжения. Если заданная точность измерений составляет 0,1%, входное сопротивление измерительного прибора должно быть в 1000 раз выше внутреннего сопротивления источника напряжения.

В электроаналитической химии, где чаще всего напряжение на ячейках измеряют как разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, погруженными в контролируемый раствор (потенциометрия), выбор соответствующего измерительного прибора особенно сложен. Это объясняется тем, что ячейки с ИСЭ имеют высокие входные сопротивления  $\approx 10^{11}$  Ом, и даже малые токи вызывают значительное падение напряжения и могут привести к поляризации электрода. С этой точки зрения наивысшую точность должны обеспечить компенсационные методы измерений. Однако на практике эти методы заменяют прямыми измерениями с использованием измерительных приборов с высоким входным сопротивлением. С этой целью ОУ включают по схеме повторителя напряжения (рис. 13.4, а). При использовании ОУ с полевым транзистором достигается входное сопротивление  $\approx 10^{14}$  Ом и для повторителя напряжения  $E_0 = E_i$ . Поэтому повторитель напряжения играет роль усилителя мощности (конвертора импеданса) между высокоомным источником напряжения и измерительным прибором с низким входным сопротивлением. По этой причине на выход повторителя напряжения можно включать обычный лабораторный стрелочный вольтметр требуемого класса точности.

Схемы на рис. 13.4, б и 13.4, в используют, когда в дополнение к высокому входному сопротивлению требуется усиление сигнала. По сути эти схемы не что иное как простые рН-метры (ионометры) с простой настройкой схемы. В схеме на рис. 13.4, б цепь усилителя настраивают потенциометром  $P_1$  таким образом, что требуемое изменение выходного напряжения соответствует изменению потенциала индикаторного электрода при изменении

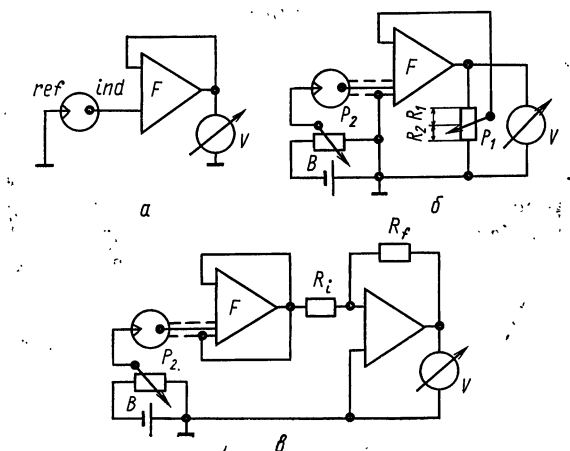


Рис. 13.4. Измерение напряжения с помощью схемы повторителя напряжения

активности определяемого иона на порядок. Выходное напряжение такой схемы равно

$$E_0 = E_i(R_1 + R_2)/R_2.$$

Потенциал асимметрии электрода компенсируется потенциометром  $P_2^*$ .

В схеме на рис. 13.4, *в* использовано два каскада усиления — повторитель напряжения и усилитель-инвертор. Необходимое усиление сигнала достигается изменением сопротивления обратной связи  $R_f$ , поскольку оно поддерживает выходное напряжение усилителя-инвертора равным

$$E_0 = -E_i R_f / R_i.$$

При подобных измерениях должны выполняться правила, обычные для работы с высокоомными источниками, т.е. токоподводы должны быть полностью изолированы, а все высокоомные цепи заэкранированы. На рис. 13.4, *б* и 13.4, *в* показаны два способа экранирования, из которых в первом случае экраном кабеля служит заземление, а во втором, на практике более предпочтительном, экран кабеля соединен с низкоомным источником с таким же напряжением, как и измеряемое. Для гарантии полной изоляции и реализации высокого значения входного импеданса усилителя рекомендуется подпаивать ОУ не прямо к печатной плате, а через фторпластовые промежуточные изоляторы.

В измерениях с электродами, обладающими более низким, чем ИСЭ, внутренним сопротивлением (Hg, Ag, Pt и др.), ОУ с полевыми транзисторами не являются необходимыми и достаточно использовать обычные ОУ с входным сопротивлением  $\approx 10^7$  Ом.

### 13.3.1. АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Для проведения титриметрических определений в отсутствие химических осложнений простой автоматический титратор можно получить, объединив в одной схеме повторитель напряжения, интегратор и компаратор. Работа титратора состоит в добавлении заданных количеств титранта вплоть до достижения зара-

---

\* Например, при измерении рН схема настраивается потенциометром  $P_1$ , таким образом, что выходное напряжение 1 В соответствует изменению потенциала электрода на 59 мВ. Затем электрод погружают в градуировочный буферный раствор с рН=7,6 и потенциометром  $P_2$  устанавливают отклонение стрелки вольтметра  $\approx 7,6$  В. Принимая, что изменение потенциала электрода с изменением рН линейно, одна единица рН соответствует изменению выходного напряжения в 1 В и прямой отсчет показаний на измерительном приборе дает значение рН.

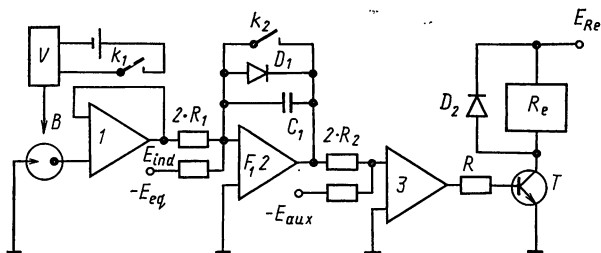


Рис. 13.5. Схема автоматического титратора.

Рекомендованные значения:  $R_1=100$  кОм;  $R_2=10$  кОм;  $C_1=1$  мкФ;  $D_1$ ,  $D_2$  — кремниевые диоды;  $R$  и  $T$  — зависят от типа реле  $Re$  и напряжения срабатывания реле  $E_{Re}$ . Поляризация  $D_1$ ,  $E_{eq}$  и  $E_{aux}$  выбраны для случаев, когда потенциал растет при титровании в сторону положительных значений

нее установленного значения напряжения, соответствующего конечной точке титрования.

Принцип действия титратора можно уяснить из рис. 13.5. Интегрирующая емкость в цепи обратной связи интегратора (ОУ 2) заряжается до напряжения, равного разности между мгновенным значением потенциала индикаторного электрода ( $E_{ind}$ ) и потенциала точки эквивалентности ( $E_{eq}$ ). На выходе интегратора появляется напряжение, возрастающее во времени при наклоне  $dE_0/dt = -0,1 (E_{ind} - E_{eq})$ . Сигнал на выходе интегратора возбуждает компаратор (ОУ 3), к входу сравнения которого подведено вспомогательное напряжение ( $E_{aux}$ ) в пределах 0,1—1 В. При  $E_0 = E_{eq}$  компаратор изменяет полярность напряжения, и его положительное напряжение насыщения открывает переключающий транзистор  $T$ , в результате чего срабатывает реле. Контакты реле  $K_1$  и  $K_2$  включают напряжение на электромагнитном клапане бюретки  $V$  и накоротко замыкают интегрирующий конденсатор. Напряжение на интеграторе падает до нуля, и компаратор возвращается в исходное состояние, запирая транзистор  $T$  и размыкая контакты реле. Затем процесс повторяется. Поскольку в процессе титрования разность  $E_{ind} - E_{eq}$  уменьшается, скорость добавления титранта падает, благодаря чему опасность перетитровать пробу становится минимальной. Скорость подачи титранта, в основном, контролируется значением  $E_{aux}$ . По достижении потенциала точки эквивалентности ( $E_{eq}$ ) титрование прекращается и расход титранта считывается по бюретке. Так как клапан бюретки всегда открывается на один и тот же промежуток времени, появляется возможность контролировать вторым контактом реле работу счетчика [4], который можно отградуировать в единицах объема или непосредственно в единицах концентрации. Приведенную схему можно применить для фотометрического титрования или в конструкциях автоматических рН-статов, редокс-статов и т. д.

### 13.3.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ИНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ\*

В потенциометрическом инверсионном анализе металлы, электроосажденные на электроды, окисляют реагентом, специально добавленным в раствор. Временная зависимость потенциала рабочего электрода регистрируется на стадии растворения концентрата. Значения переходного времени пропорциональны концентрациям ионов металлов в растворе. Измерение переходного времени облегчается при дифференцировании этой зависимости. Схема прибора [5] для данного метода представлена на рис. 13.6. Предэлектролиз проводят при напряжении, задаваемом потенциометром  $P$  при замкнутом положении выключателя  $S$ . При размыкании контактов выключателя непрерывно контролируется изменение во времени потенциала рабочего электрода. Эта зависимость дифференцируется ОУ-дифференцирующей системой (ОУ 2) с модифицированной переходной характеристикой. Наиболее известная дифференцирующая схема, включающая только входной конденсатор и резистор обратной связи (цепочка  $R_f C_f$ ) нестабильна во времени и усиливает компоненты шумов регистрирующего сигнала, как это следует из соотношения для выходного напряжения дифференцирующей схемы ОУ:

$$E_0 = R_f C_i \cdot dE_i / dt.$$

Оба отмеченных недостатка простейшей дифференцирующей схемы могут быть устранены добавлением элементов  $R_i$  и  $C_f$ . Схема ведет себя на низких частотах как дифференцирующая, на средних — как полосовой фильтр и на высоких — как интегратор.

При  $C_i R_i = C_f R_f = RC$  критическая частота  $f_c = 1/2\pi RC$ ; при  $f < f_c$  схема функционирует как дифференцирующая, а при

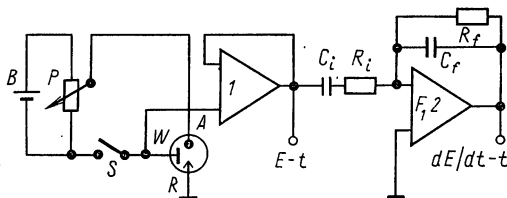


Рис. 13.6. Схема прибора для потенциометрического инверсионного анализа [5].

Напряжение батарей  $B=10$  В; сопротивление потенциометра  $P=2$  кОм;  $C_i=1$  мкФ;  $C_f=0,25$  мкФ,  $R_i=4$  кОм,  $R_f=16$  кОм

\* Термин «потенциометрический инверсионный анализ» является, по существу, синонимом термина «инверсионная хронопотенциометрия» и введен в целях подчеркнуть тот факт, что растворение концентрата с электрода происходит не за счет приложенного постоянного тока, а в результате реакции химического окисления. — *Прим. ред.*



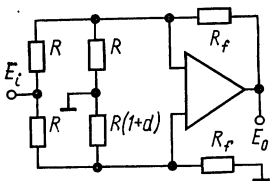


Рис. 13.7. Схема мостовых измерений с разностным подключением ОУ. Для  $R_f > R$  и  $d \ll 1$ , где  $d = \Delta R/R$ , значение  $E_0 = E_t(d/2) \cdot (R_f/R)$

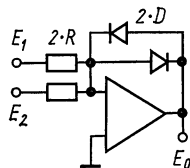


Рис. 13.8. Схема детектирования равенства двух напряжений (нуль-индикатор):  
 $E_0 = 0$  при  $E_1 = |E_2|$

$f > f_c$  — как интегратор. Критическая частота для схемы на рис. 13.6 составляет  $\approx 40$  Гц. При высоких частотах усиление уменьшается в пределах 20 дБ на порядок изменения частоты, т.е. линейная составляющая частотного шума подавляется схемой.

Отдельные схемы ОУ других конструкций, находящие применение при измерении напряжения показаны на рис. 13.7 и 13.8.

## 13.4. ИЗМЕРЕНИЕ ТОКА И ЗАРЯДА

Измерение тока в электроаналитической химии существенно в полярографии, вольтамперометрии и амперометрии. При измерении тока с точностью 0,1% входное сопротивление измерительного прибора должно быть в 1000 раз меньше внутреннего сопротивления источника тока. Этому условию удовлетворяет ОУ, включенный по схеме повторителя тока.

Основной вид схемы повторителя тока показан на рис. 13.9, на котором она использована для измерения тока между двумя одинаковыми индикаторными электродами, находящимися под небольшим приложенным извне постоянным напряжением (биамперометрия, титрование до «мертвой конечной точки»<sup>\*</sup>). Выходное напряжение повторителя  $E_0 = -I_i R_f$  и усиление схемы (чувствительность) можно легко контролировать изменением сопротивления обратной связи. Повторитель тока также часто называют конвертером ток — напряжение.

Максимальный измеряемый ток для повторителя тока в большинстве случаев равен предельно допустимому выходному току усилителя, который для обычных ОУ составляет  $\approx 5$  мА. В элек-

\* По рекомендациям ИЮПАК (см. ЖАХ, 1978. Т. 33, № 8. С. 1364) термины биамперометрия и титрование «до мертвой конечной точки» не рекомендуются. — *Прим. ред.*

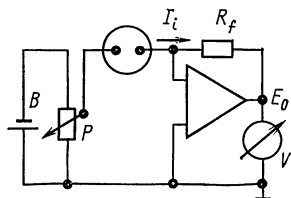
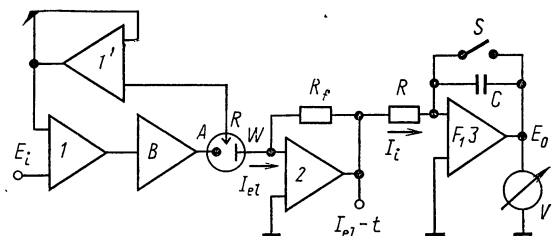


Рис. 13.9. Схема прибора для титрования с двумя поляризованными электродами

Рис. 13.10. Схема прибора для кулонометрии при заданном потенциале.

$B$  — усилитель



троаналитике, использующей главным образом электроды с малой геометрической площадью поверхности, измеряемые токи много меньше указанного значения, а поэтому необходимо принимать во внимание смещение входного тока ОУ. При заданной точности измерений в 0,1% этот параметр ОУ должен быть в 1000 раз меньше измеряемого тока. Смещение входного тока монолитной интегральной схемы ОУ серии 741 составляет несколько десятков микроампер, а для ОУ с полевыми транзисторами эта величина соответствует нескольким пикоамперам.

Чтобы получить значение заряда в кулонометрии для интегрирования тока, протекающего через электролитическую ячейку, используют ОУ, включенный как интегратор (ОУ 3 на рис. 13.10). К интегрирующему усилителю предъявляются высокие требования, поскольку кулонометрические измерения обычно продолжаются несколько десятков минут, и в течение всего этого времени ОУ должен проводить интегрирование тока без внесения существенных погрешностей. Главным источником погрешности является смещение входного тока ОУ, значение которого должно быть сопоставимо с током повторителя и пренебрежимо мало по сравнению с интегрируемым током, токами дрейфа ОУ и интегрирующей емкости. Этим требованиям отвечает ОУ с полевыми транзисторами.

Схема прибора для кулонометрии при заданном потенциале дана на рис. 13.10. Потенциал рабочего электрода ( $W$ ) поддерживают при постоянном значении ( $-E_i$ ) с помощью потенциостата (ОУ 1 и 1'). Рабочий электрод подсоединен к входу повторителя тока (ОУ 2), который изменяет значение тока электролиза  $I_{el}$  до  $I_i$ , достаточного для интегрирования. Измерительный прибор на выходе ОУ 2 может регистрировать временную зави-

симость тока электролиза во время электрохимического процесса. Выходное напряжение интегратора

$$E_0 = -I/RC \int E_i dt;$$

значение  $E_i$  следует подставить из соотношения для повторителя тока, т. е.

$$E_i = -I_{el} R_f \text{ и } E_0 = R_f/RC \int I_{el} dt.$$

Значения  $R_f$ ,  $R$  и, когда это требуется,  $C$ , следует выбирать в соответствии с параметром  $I_{el}$  так, чтобы выходное напряжение интегратора в конце электролиза не достигало значения напряжения насыщения.

Рассмотренные схемы измерения тока можно использовать для полярографических, вольтамперометрических и амперометрических измерений.

Схема на рис. 13.11 — «сердце» большинства приборов для полярографических и амперометрических измерений. Схема включает потенциостат (ОУ 1 и 1') и повторитель тока (ОУ 2). В качестве потенциостата использован инвертирующий усилитель, подключенный в виде дополнительной схемы, т. е. схема несколько отличается от схемы потенциометрирования, показанной на рис. 13.1, в и 13.10. Однако функции схемы, как и функция повторителя напряжения с обратной связью, сохраняются во всех случаях.

Дополнительная схема дает преимущество в том, что рабочий электрод может быть поляризован постоянным напряжением (амперометрия) или напряжением, линейно меняющимся во времени (полярография), благодаря одному из дополнительных резисторов (вход  $E_{i,1}$ ). Кроме того, амплитуда напряжения может быть наложена на другую функцию напряжения (синусоидальную, квадратно-волновую) или амплитуда напряжения может быть ступенчато изменена (импульсные измерения) за

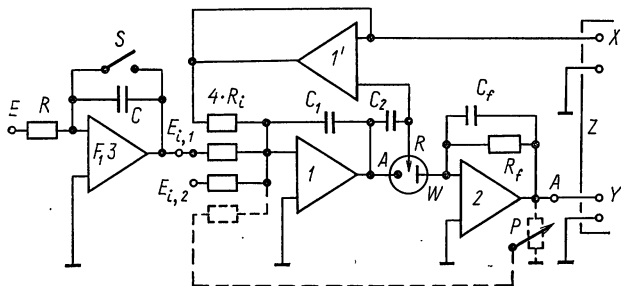


Рис. 13.11. Схема потенциостатического полярографа.

Электроды: А — вспомогательный, R — сравнения, W — рабочий. Рекомендованные значения:  $R_i = 10$  кОм;  $C_1 = 1$  нФ;  $C_2 = 2,2$  нФ; остальные значения должны устанавливаться в зависимости от конкретных экспериментальных условий; Z — регистратор

счет подачи напряжения заданной формы на другой дополнительный резистор (вход  $E_{i,2}$ ). В этом случае потенциал рабочего электрода равен

$$E_w = \sum_{j=1}^n E_{i,j}.$$

Интегратор (ОУ 3) обычно используют как источник линейно меняющегося во времени напряжения или он может применяться в сочетании со схемой регулировки начального напряжения (рис. 13.1, з).

Другой добавочный резистор можно использовать для введения в схему положительной обратной связи, способной компенсировать падение напряжения между электродом сравнения и рабочим электродом при измерениях в слабо проводящих растворах. Эта схема показана пунктиром на рис. 13.11.

Емкости  $C_1$  и  $C_2$  в схеме потенциостата повышают ее стабильность, т. е. препятствуют осцилляциям в схеме. Емкость  $C_f$  в цепи обратной связи повторителя тока образует фильтр с резистором обратной связи  $R_f$ , благодаря чему исключается шум перед регистрацией сигнала. При выборе значения  $C_f$  следует принять во внимание, что постоянная времени  $R_f C_f$  должна быть, по крайней мере, в пять раз меньше, чем скорость изменения измеряемого сигнала, чтобы получать неискаженные вольтамперограммы. В измерениях с р. к. э. эта постоянная времени используется для активного демпфирования осцилляций сигнала.

### 13.5. ИЗМЕРЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ

ОУ легко приспособить к измерению сопротивления, поскольку его выходной сигнал является линейной функцией сопротивлений входа и обратной связи. При использовании простого инвертирующего усилителя измеряемое сопротивление  $R_x$  обычно включено в цепь обратной связи, и при постоянных значениях входного напряжения  $E_i$  и входного сопротивления  $R_i$  измеряемое сопротивление равно

$$R_x = -E_0 R_i / E_i = k E_0.$$

Измерение сопротивления свыше  $10^6$  Ом требует применения ОУ с полевыми транзисторами. При этом должны выполняться все правила, которые отмечены при измерении напряжения высокоомных источников (экранирование, изолированные резисторы). Помимо прямых измерений могут с успехом применяться мостиковые схемы (см., например, рис. 13.7).

В кондуктометрических измерениях ячейку чаще всего подсоединяют к входу инвертирующего усилителя и для подавле-

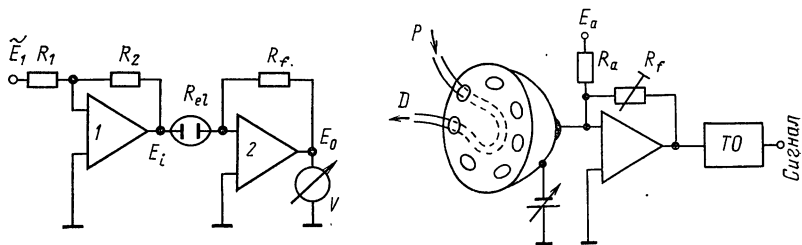


Рис. 13.12. Схема прибора для кондуктометрических измерений

Рис. 13.13. Схема для получения сигнала синхронизации в жидкостной цепи с перистальтическим насосом [6].

Пояснения см. в тексте

ния электродной поляризации используют переменное входное напряжение. На рис. 13.12 приведена схема прибора для кондуктометрических измерений. Входное синусоидальное переменное напряжение  $E_1$  может быть снято с выхода генератора (см. рис. 13.3, а). Требуемое значение амплитуды  $E_i$  и согласование импедансов выхода генератора и кондуктометрической ячейки достигается с помощью ОУ 1. Требуемая амплитуда (обычно 1 В) задается соотношением

$$E_i = -E_1 R_2 / R_1$$

и зависит от входного сопротивления  $R_1$ . Тогда проводимость ячейки для данного расположения электродов будет равна

$$1/R_{ei} = -E_0 / E_i R_f = k' E_0.$$

Выходное напряжение  $E_0$  можно измерить вольтметром переменного тока или можно использовать ОУ для точного выпрямления с последующим измерением выходного сигнала вольтметром постоянного тока или регистратором. Прибор может быть отградуирован путем подключения эталонного резистора в схему вместо кондуктометрической ячейки. Схема прибора на рис. 13.12 также может применяться при кондуктометрическом титровании.

Схемы сопротивления могут быть использованы для непрерывного контроля флуктуаций давления в схеме подачи жидкости перистальтическим насосом. Приводимый пример служит иллюстрацией того, как ОУ могут использоваться не только для прямого измерения информационного сигнала, но и в других частях измерительной аппаратуры. При измерении тока в амперометрическом проточном анализаторе [6] с перекачкой раствора перистальтическим насосом возникают осцилляции тока за счет флуктуаций скорости потока, присущие типу применяемого насоса. Для подавления этих осцилляций стробируют ток,

а необходимые импульсы синхронизации формируют непосредственно на основе изменений давления в коммуникации между перистальтическим насосом  $P$  и детектором  $D$ . Обычный телефонный угольный микрофон, к мембране которого прижата трубка, использован в качестве сенсора флуктуаций давления. Вызываемое при этом изменение сопротивления микрофона снимается усилителем-инвертором, как показано на рис. 13.13. Сигнал, соответствующий сопротивлению собственно микрофона компенсируется напряжением  $E_a$ . Резистор обратной связи и входное напряжение выбирают таким образом, что выходной сигнал ОУ во время длительного измерения давления в коммуникации возбуждает формирование сигнала в триггере Шмидта (ТО), с выхода которого импульсы синхронизации подводят к другим цепям схемы прибора.

### 13.6. МОДУЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ С ОПЕРАЦИОННЫМИ УСИЛИТЕЛЯМИ

Серийно выпускаемые модульные блочные системы могут применяться для конструирования описанных выше схем приборов [2]. Такие схемы содержат модули на основе ОУ, вспомогательные модули (декадные магазины сопротивлений, источники напряжения, переключатели и т. п.), а иногда и модули специального назначения. Требуемая аппаратура собирается путем соединения разъемов на панелях комбинируемых модулей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chemistry International (IUPAC) 1982, No 1, p. 7.
2. Kalvoda R.: Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation. Ellis Horwood, Chichester, 1975.
3. Dostál J.: Operational Amplifiers. Elsevier, Amsterdam, 1981.
4. Potentiometric Concentration Controllers. McKee-Pedersen Instruments Application Notes, 4, 13 (1969).
5. Jagner D., Åren K.: *Anal. Chim. Acta* **100**, 375 (1978).
6. Opekar F., Trojánek A.: *Anal. Chim. Acta* **127**, 239 (1981).

Научное издание

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ  
В КОНТРОЛЕ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ

*Под ред. проф. Р. КАЛЬВОДЫ*

Редактор Г. Н. Гостеева

Художник И. К. Капралова

Художественный редактор Н. В. Носов

Технический редактор В. В. Лебедева

Корректор Т. С. Васина

ИБ № 2587

Сдано в наб. 10.11.89. Подписано в печать 15.02.90.

Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офс. № 2.

Гарнитура Литературная. Печать высокая.

Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт. 15,0.

Уч.-изд. л. 15,75. Тираж 6300 экз.

Заказ 1460. Цена 2 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».  
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11  
Государственного комитета СССР по печати.  
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

## Вниманию специалистов!

Издательство «Химия» предлагает книгу Н. М. Дятловой, В. Я. Темкиной и К. И. Попова «Комплексоны и комплексоны металлов», 1988. 544 с. — 6 р. 60 к.

В книге обобщен обширный материал химического, биохимического, медицинского, экологического и прикладного характера. Приведены классификация комплексонов, сопоставление свойств комплексных соединений как по рядам лигандов, так и по подгруппам катионов. Обсуждаются возможности и результаты применения физико-химических методов исследования.

Существенный интерес представляет сочетание в рамках одной практически всех аспектов химии комплексонов: синтеза, свойств, строения и практического применения. По широте и всесторонности охвата материала монография не имеет аналогов ни в СССР, ни за рубежом. Обширная библиография (1046 ссылок) и Приложение «Контакты устойчивости» позволяют при необходимости использовать книгу в качестве универсального справочного пособия.

В данном издании изложены сведения преимущественно фундаментального характера; проводится систематическое сопоставление данных о строении комплексонов и комплексонов в твердой фазе с термодинамической устойчивостью комплексов в растворе, их растворимостью, спектральными характеристиками. Впервые систематизирован материал по кинетике реакций с участием комплексонов, термической стабильности комплексонов и комплексонов, растворимости комплексонов. Сформулированы основные закономерности изменения свойств комплексов и зависимости от строения лиганда и свойств катиона. Наряду с выявлением общих тенденций авторы не упускают возможности подчеркнуть аномальные эффекты.

Особый интерес представляет глава, посвященная применению комплексонов при решении задач науки, техники и народного хозяйства.

Заказать книгу можно по адресу: 107076. Москва, ул. Стромынка, 21, к. 2, издательство «Химия».