

УДК 681.5

А.А. Никитин, специалист

Севастопольский национальный технический университет
Студгородок, г. Севастополь, Украина, 99053,

А.В. Никитин, канд. техн. наук

Морской гидрофизический институт Национальной Академии наук Украины
ул. Капитанская, 2, г. Севастополь, Украина, 99011

katuon@ukr.net

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Рассматриваются вопросы оптимизации процессов электрохимической пробоподготовки, концентрирования и количественных измерений концентрации тяжелых металлов в природных и техногенных электролитах с применением методов автоматического управления для минимизации факторов, влияющих на процессы массопереноса при электролизе.

Измерение следовых количеств содержания тяжелых металлов в промышленных и природных водах является важной актуальной задачей охраны окружающей среды от загрязнений, в том числе антропогенного происхождения [1].

Прямые методы измерений концентрации тяжелых металлов без пробоподготовки и предварительного концентрирования не обеспечивают получение информации о содержании микроэлементов. Природные и производственные воды являются естественными или техногенными электролитами, поэтому большое значение имеют методы выделения и обогащения микроэлементов с применением электролиза, соосаждения и других электрохимических методов. Очень важно учитывать форму существования элементов в среде для выполнения количественного концентрирования и определения.

Электрохимические методы пробоподготовки и концентрирования позволяют автоматизировать процессы и уменьшить влияние человеческого фактора на результаты определения содержания микроэлементов, увеличить достоверность определения и быстродействие анализа, расширить область применения и снизить требования к условиям проведения анализа. Определению концентрации тяжелых металлов в воде посвящено много работ, в которых рассмотрены принципиальные возможности, особенности электрохимических методов и возможность их применения для определения различных элементов в различных условиях [2]. Практическое применение этих методов в массовом масштабе, вне аналитических специализированных лабораторий, затруднено из-за влияния множества факторов и внешних условий на электрохимические процессы аналитических измерений.

Целью исследований является автоматизация и оптимизация электрохимических процессов для стабилизации условий проведения аналитических измерений в полевых условиях, чтобы повысить воспроизводимость и точность результатов измерений. Вопросы использования электрохимии для пробоподготовки и концентрирования малых количеств элементов актуальны в настоящее время.

В общем виде схема методики количественного определения тяжелых металлов изображена на рисунке 1.

Сложность анализа и многообразие влияющих факторов показывают, что обеспечить такие измерения возможно только с использованием методов автоматизированного управления процессами электролиза, восстановления и окисления металлов, регулирования pH и температуры раствора, его ионной силы. Растворенные газы должны быть удалены из раствора.

Электролиз применяется для пробоподготовки и концентрирования тяжелых металлов из природных и техногенных электролитов и позволяет получить концентрат металлов на поверхности электрода для последующего количественного определения с помощью спектрального анализа или последовательного электрохимического окисления.

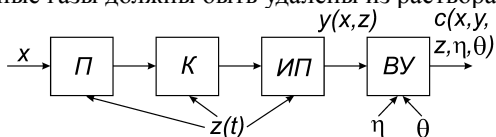


Рисунок 1 - Схема методики количественного анализа:

П – пробоподготовка, К – концентрирование,
ИП – измерительный преобразователь,
ВУ – вычислительное устройство (алгоритмы),
x – определяемые компоненты, y – аналитические сигналы,
c – результаты анализа, η – градуировочные
характеристики, θ – коэффициенты градуировочных
характеристик, z – условия анализа

Сложность использования электролиза для аналитических целей заключается в том, что при концентрировании веществ из электролитов сложного состава массоперенос вещества определяется не только законами Фарадея, но и множеством физико-химических закономерностей, определяющих условия протекания процесса и, следовательно, метрологические характеристики процесса концентрирования и последующего определения количества концентрируемых веществ в электролите. Для автоматизации электрохимических процессов проанализированы особенности процессов электролиза, определены основные параметры электролита, влияющие на результаты измерений и воспроизводимость концентрационной характеристики при концентрировании тяжелых металлов из природных и техногенных электролитов.

Пробоподготовка, концентрирование, получение аналитических сигналов с оптимизацией условий проведения измерений выполняется в камерах электролизера со специализированными электродами, и разделительными ионоселективными мембранами. Электролизер содержит камеры

пробоподготовки, количественного концентрирования тяжелых металлов и получения аналитических сигналов. Устройства измерения и регулирования параметров электролита также расположены в камерах. Режимы работы камер электролизера устанавливаются регуляторами физико-химических параметров, которые обеспечивают последовательность работы камер и регулируемые параметры в соответствии с функциональным назначением камер.

Одним из важнейших параметров электролита, определяющих эффективность пробоподготовки и последующего концентрирования тяжелых металлов, является концентрация ионов водорода, влияющих на форму существования ионов тяжелых металлов в электролите и возможность их концентрирования.

Регулирование pH среды осуществляется в двух камерах электролизера. Электролиз воды электролита позволяет регулировать pH в анодном и катодном пространствах, которые разделены анионообменной мембраной МА-40, препятствующей перемешиванию анолита и католита. Для увеличения активной поверхности электродов они выполнены насыпными и отделены от электролита мембранами, анод – анионообменной мембраной МА-40, катод – катионообменной мембраной МК-40. Регулирование pH осуществляется током через насыпные электроды. Величина тока ограничивается допустимым нагревом электролита [3].

В режиме пробоподготовки используется анодная камера для подкисления пробы с уменьшением pH до 1...2. Кислая среда обеспечивает выделение ионов тяжелых металлов из комплексных соединений с поверхностно активными веществами и фульвокислотами природных вод, обеспечивая пробоподготовку и в дальнейшем катодное осаждение металлов. При высоком значении pH, равном 10...12 в катодной камере проводится соосаждение тяжелых металлов с гидроксидами. Из морской воды вместе с гидроксидом магния, соосаждаются ионы многих (почти всех) металлов содержащихся в морской воде. Соосаждение эффективный метод с большим коэффициентом концентрирования величиной $10^2...10^3$. Содержание марганца в морской воде составляет 0,5...1,3 ‰. Этого достаточно, чтобы из 1 л морской воды осадить 1...2 г гидроокиси при повышении pH католита до 10...12 ед электрохимическим способом, не применяя для этого загрязняющие химические щелочи, которые часто содержат примеси в количестве, превышающем содержание тяжелых металлов в морской воде. При осаждении 0,5...0,6 г гидроксида магния в него переходит 50...55 % содержащегося в литре морской воды каждого микроэлемента. Это происходит при электролизе морской воды в течение 20 минут при токе 2 А и непрерывном перемешивании раствора [4].

Концентрат металлов с гидроксидом магния используются для определения количества металлов методами спектрального анализа, или при

разведении концентрата химически чистой соляной кислотой — методами полярографии и инверсионной вольтамперометрии. После пробоподготовки подкисленный электролит пробы или разведенный химически чистой кислотой HCl гидроксид магния после соосаждения из морской воды, поступают в камеру восстановления (концентрирования) ионов металлов на твердых электродах и последующего окисления металлов с получением аналитических сигналов пропорциональных количеству металлов на электродах. В камере установлен рабочий электрод для восстановления ионов металлов. Чтобы обеспечить необходимое перенапряжение для восстановления металлов на электроде по сравнению с равновесными потенциалами, потенциал рабочего электрода устанавливается равным $-1,2 \text{ В}$. При этом потенциале восстанавливаются также протоны, сопутствующие процессу катодного концентрирования металлов, и в виде пузырьков газа покрывают поверхность электрода, экранируют ее и затрудняют осаждение металлов. Ослабление эффекта экранирования поверхности электрода газовой фазой в настоящей работе достигнуто применением двух рабочих электродов, выполненных из материалов, имеющих различные перенапряжения выделения водорода. В таком случае водород выделяется в основном, на электроде, выполненном из материала, имеющего меньшее перенапряжение водорода, а другой электрод экранируется в меньшей степени и предназначен для восстановления (концентрирования) ионов металлов.

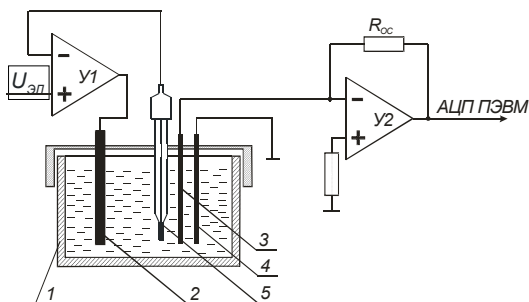


Рисунок 2 — Электролиз при управляемом потенциале:
1 — камера электролизера, 2 — вспомогательный электрод,
3 — рабочий электрод 1, 4 — рабочий электрод 2,
5 — электрод сравнения

Схема электролизера и потенциостата для поляризации рабочих электродов показаны на рисунке 2.

Потенциал рабочих электродов контролируется электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ. Электрод установлен в непосредственной близости от рабочих электродов, и включен в цепь обратной связи операционного усилителя. На выход усилителя включен вспомогательный электрод для регулирования потенциала рабочих электродов. На неинвертирующий вход усилителя подается задающее напряжение для поляризации рабочих электродов с учетом поправки $0,2 \text{ В}$ на величину постоянного потенциала хлорсеребряного электрода сравнения. Токи восстановления и окисления металлов преобразуются в пропорциональные напряжения операционным усилителем 2 и вводятся в ЭВМ. После накопления металлов при постоянном катодном по-

тенциале необходимо последовательное окисление металлов путем изменения анодной поляризации электрода для получения аналитических сигналов, функционально связанных с количеством осажденных металлов. Растворение (окисление) отдельного металла с анода происходит при потенциале близком к равновесному значению потенциала для данного металла. Поэтому, изменяя во времени анодный потенциал рабочего электрода с восстановленными металлами, последовательно производят окисление этих металлов. Причем в отличие от методов полярографии при анодном окислении металлов с электрода ток окисления не ограничивается скоростью диффузии ионов в растворе и пропорционален количеству металла окисляемого с поверхности рабочего электрода.

Потенциостат обеспечивает регулирование потенциалов рабочих электродов по программе ПЭВМ от генератора функций, обеспечивая постоянный потенциал катодного восстановления ионов металлов и последовательное анодное окисление металлов с циклической разверткой напряжения поляризации и регистрацией вольтамперограммы – зависимости тока окисления каждого металла от величины потенциала рабочего электрода. Вольтамперограмма представляет собой волнообразную кривую. Максимум каждой волны соответствует стандартному потенциалу окисленного металла. Информативным параметром, пропорциональным количеству осажденного металла является высота волны или площадь, ограниченная волной соответствующего металла.

Программирование режимов электролиза на ПЭВМ и записи вольтамперограмм позволяют обеспечить работу измерителя с учетом решаемой задачи, состава электролита, набора анализируемых металлов и других условий проведения измерений. Общая программа работы камер электролизера составляется на ПЭВМ с учетом режимов работы камер пробоподготовки, концентрирования и количественного измерения тяжелых металлов. Для контроля и регулирования параметров процессов электролиза используются специализированные измерительные средства, результаты измерений которых также вводятся в ПЭВМ.

Измерение рН электролита выполняется стеклянным ионоселективным электродом с электродом сравнения, подключенными к инструментальному усилителю с высоким входным сопротивлением. Схема измерения рН изображена на рисунке 3. Результаты измерений рН раствора поступают ПЭВМ для регулирования рН раствора при пробоподготовке

Электролиз эффективен при относительно больших токах, чтобы обеспечить движение ионов в электрическом поле, что возможно при достаточной ионной силе раствора. В природные воды с малой минерализацией добавляется индифферентный электролит, не принимающий участие в катодных и анодных реакциях, например, KCl с концентрацией $0,2 \dots 0,4$ г/л. Показателем ионной силы электролита является электропроводность при заданном составе макроэлементов электролита. Контроль электропроводности раствора выполняется кондуктометрическим методом трехэлектрод-

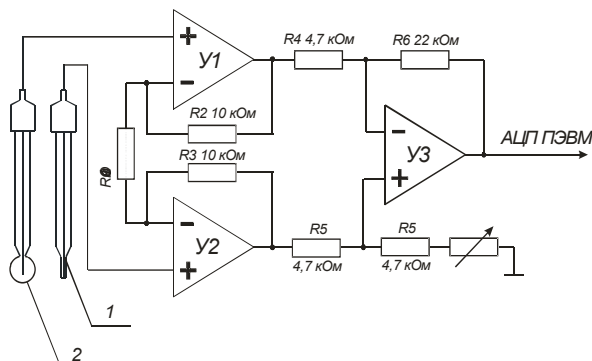


Рисунок 3 - Измеритель pH с инструментальным усилителем:

- 1 – электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ,
- 2 – стеклянный электрод ЭСЛ-45-07

ным измерителем на переменном токе.

При проведении электролиза на электрохимические процессы оказывает влияние растворенный кислород. Его содержание необходимо контролировать. Измерение содержания кислорода выполняется также электрохимическим датчиком с мембран-

ной из фторопласта. Кислород диффундирует через мембрану и восстанавливается на серебряном катоде при напряжении 0,8 В в электролите KCl датчика. Ток катода функционально связан с количеством поступающего кислорода и концентрацией его в растворе. Для стабилизации напряжения на катоде используется потенциостат с электродом сравнения аналогичный рассмотренному выше. Ток катода преобразуется операционным усилителем в напряжение, функционально связанное с концентрацией кислорода в электролите.

Для ассимиляции тепловыделений при проведении электрохимических реакций и стабилизации температуры необходимо регулирование температуры электролита. Это осуществляется термоэлектрическим преобразователем, выпускаемым промышленно, для портативных малогабаритных холодильников (используется эффект Пельтье). Этот преобразователь обеспечивает и нагревание и охлаждение раствора в зависимости от направления управляющего тока. Измерение температуры выполняется терморезисторами, включенными в мостовую схему через инструментальный усилитель. Регулятор температуры с усилителем мощности и термопреобразователем обеспечивает стабилизацию температуры электролита.

Разработанные узлы автоматизированной системы проверены в работе экспериментально в лабораторных условиях. Метрологическая аттестация измерительной системы выполняется по стандартным растворам ионов металлов и неметаллов в соответствии с межгосударственными стандартами ГОСТ 8.010–99, ГОСТ 8.297–76 и 8.315–97.

Использование методов автоматического управления и современной элементной базы позволяет применить методы электролиза для определения тяжелых металлов и экологического мониторинга загрязнений водной среды.

Дальнейшим продолжением исследований является совершенствование указанных методик и схемных решений для расширения номенклатуры определяемых металлов и повышения точности измерений.

Библиографический список

1. Концепция построения автоматизированной системы экологического контроля вод Украины // Сб. науч. тр. МГИ, НАН Украины. — Севастополь / Под ред. В.А. Гайского и В.Н. Еремеева, 1997. — 223 с.
2. Брайнина Х.З. Инверсионные электро-аналитические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.Е. Слепушкин. — М.: Химия, 1988. — 240 с.
3. Электрохимическая пробоподготовка при инверсионно-вольтамперометрическом определении токсичных металлов в природных водах / Л.Д. Свинцова, А.А. Каплин, Т.Б. Рубинская // Журнал аналит. химии. — 1991. — Т. 46. — Вып. 1. — С. 156 – 160.
4. Предварительное концентрирование микроэлементов из морской воды электроосажденным гидроксидом магния / Н.Я. Коварский, Л.Т. Ковековдова, И.С. Пряжевская // Журнал аналит. химии. — 1981. — Т. XXXVI. — Вып. 11. — С. 2264 – 2270.

Поступила в редакцию 10.09.2004 г.