

И.В. Суровцев, С.К. Галимов

Алгоритм обработки данных измерения концентрации методом хроноионометрии

Предложен алгоритм обработки данных измерения концентрации химических элементов методом хроноионометрии при помощи ионоселективных электродов и нового хлорсеребряного электрода с двойным электролитическим ключом на приборе инверсионной хронопотенциометрии.

Ключевые слова: алгоритм, ионометрия, концентрация, электродная функция добавки, ионоселективные электроды, хронопотенциометрия.

Запропоновано алгоритм обробки даних вимірювання концентрації хімічних елементів методом хроноіонометрії за допомогою іонселективних електродів та нового хлорсрібного електроду з подвійним електролітичним ключем на приладі інверсійної хронопотенціометрії.

Ключові слова: алгоритм, іонометрія, концентрація, електродна функція добавки, іонселективні електроди, хронопотенціометрія.

Введение. Электрохимические методы ионометрии есть эффективным стандартным способом измерения концентрации токсичных элементов в объектах окружающей среды с помощью ионоселективных электродов (ИСЭ). Эти методы просты в использовании, экспрессны и широко применяются в аналитической практике [1].

Метод ионометрии основан на измерении активности определяемых ионов с помощью ИСЭ, обладающих избирательной чувствительностью к определенным ионам, от концентрации которых зависит его потенциал. В основу метода положен принцип потенциометрического анализа, заключающийся в измерении разности потенциалов (электродвижущей силы – ЭДС) измерительного ИСЭ и электрода сравнения в режиме прямой потенциометрии. При постоянных условиях измерения наблюдается линейная зависимость ЭДС электродной системы от концентрации определяемого иона, описанная уравнением Нернста [2].

Определение концентрации элементов в ионометрии выполняют по методу линейного градуировочного графика или добавок стандартного раствора ионов элемента. Основной недостаток использования градуировочного графика – непостоянство калибровочных значений из-за дрейфа потенциалов во времени, что приводит к большим ошибкам определения концентрации [1].

Применение метода добавок существенно снижает эти ошибки. Известны несколько модификаций метода добавок:

- метод однократной добавки;
- метод многократной добавки Грана;
- метод многократной стандартной добавки.

В модификациях однократной добавки и добавки Грана при расчете концентрации используют значение наклона электродной функции (градуировочного графика), что требует тщательного его построения и также приводит к ошибкам определения концентрации [1].

Наиболее применим на практике метод многократной стандартной добавки, который использует в расчете концентрации фактический наклон электродной функции, построенной по значениям объемов или массы добавок [2].

В аналитическом приборе для определения концентрации токсичных элементов в водных растворах «Анализатор ИХП», созданном в Международном научно-учебном центре информационных технологий и систем НАН Украины и МОН Украины [3], метод прямой потенциометрии – составная часть новых импульсных методов инверсионной хронопотенциометрии [4]. Использование ИСЭ и метода ионометрии на этом приборе позволило бы значительно расширить его функциональные возможности и сделать анализатор более универсальным.

Постановка задачи

Создать алгоритм обработки данных определения концентрации токсичных элементов для нового электрохимического метода анализа – хроноионометрии, в котором измерения потенциалов выполняются в режиме прямой

потенциометрии на приборе инверсионной хронопотенциометрии с использованием ИСЭ, а расчет концентрации осуществляется методом многократной стандартной добавки по значениям массы добавок.

Перед началом работы методами ионометрии измерительный электрод всегда проверяют на работоспособность, определяют достоверность указанных диапазонов измерения концентрации ионов элемента в соответствии с его паспортными характеристиками. Проверку работоспособности ИСЭ выполняют путем построения градуировочного графика и определения по нему значений концентрации в контрольных растворах.

Построение линейного градуировочного графика

Готовят соответствующий измерительный ИСЭ [5] и вспомогательный электрод сравнения, стандартные градуировочные растворы ионов элемента с молярной концентрацией C_i : 10^{-5} , 10^{-4} , ..., 10^{-1} моль/дм³, в диапазоне паспортных значений ИСЭ.

Для построения линейного градуировочного графика выполняют измерение устойчивых значений потенциалов градуировочных растворов E_i , начиная от минимальной до максимальной концентрации на протяжении заданного времени измерения T . Во время измерения используют электролизер с раствором пробы, который устанавливают на магнитную мешалку, при постоянном медленном перемешивании раствора. Полученные значения $E(t)$ в реальном времени выводят на экран в виде хронопотенциограмм, что позволяет наглядно следить за процессом определения стабильных значений потенциала и повышает надежность определения концентрации ионов элемента в растворе пробы.

Рассчитывают крутизну электродной функции S и значение ЭДС в начальной точке диапазона измерений E_0 линейной зависимости изменения потенциала от показателя концентрации $pC = -\lg C$:

$$E = E_0 + S \cdot pC. \quad (1)$$

Коэффициенты S , E_0 линейной зависимости для N значений потенциалов e_i и концентрации

растворов pC_i рассчитывают методом наименьших квадратов (МНК) по известным формулам:

$$e_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (e_i), \quad pC_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (pC_i),$$

$$S = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i - e_0) \cdot (pC_i - pC_0)}{\sum_{i=1}^N (e_i - e_0)^2}, \quad (2)$$

$$E_0 = e_0 - S \cdot pC_0.$$

Ошибки расчета определяют по значениям среднеквадратического отклонения точек от прямой S_E и коэффициенту корреляции R [6] согласно формулам:

$$S_E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (e_i - S \cdot pC_i - e_0)^2}{N - 1}},$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i - e_0) \cdot (pC_i - pC_0)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (e_i - e_0)^2 \cdot \sum_{i=1}^N (pC_i - pC_0)^2}}, \quad (3)$$

которые служат показателями качества построения градуировочного графика.

Градуировочный график строят в координатах изменения потенциала E от показателя концентрации $(-\lg C)$.

Алгоритм обработки данных по методу хроноионометрии

Алгоритм обработки исходных данных измерения концентрации методом хроноионометрии по способу многократных стандартных добавок состоит из следующих этапов:

Этап 1. Построение линейного градуировочного графика по двум точкам.

Этап 2. Измерение потенциала в растворе пробы.

Этап 3. Выбор массы добавки.

Этап 4. Измерение потенциала в пробе с добавкой.

Этап 5. Расчет концентрации по методу многократной стандартной добавки.

Рассмотрим этапы подробнее.

Построение линейного градуировочного графика по двум точкам

Для описания особенностей предлагаемого алгоритма обработки исходных данных рассмотрим измерение концентрации ионов калия в модельном растворе хлористого калия: стандартном растворе $C_{KCl} = 1 \cdot 10^{-4}$ М KCl моль/дм³ с концентрацией ионов калия $C_{K^+} = 3,91$ мг/дм³.

При определении концентрации по методу многократной стандартной добавки градуировочный график строят по двум крайним точкам диапазона измерения ИСЭ. Так, для определения концентрации C_{K^+} используют калибровочные растворы $1 \cdot 10^{-5}$ М и $1 \cdot 10^{-2}$ М KCl , измерительный ионоселективный электрод «ЭЛИС–121К» и вспомогательный хлорсеребряный электрод с двойным электролитическим ключом. На протяжении времени измерения $T = 60$ с считывают и выводят на экран хронопотенциограммы $E(t)$ измерения потенциалов калибровочных растворов. Результаты двух измерений представлены на рис. 1.

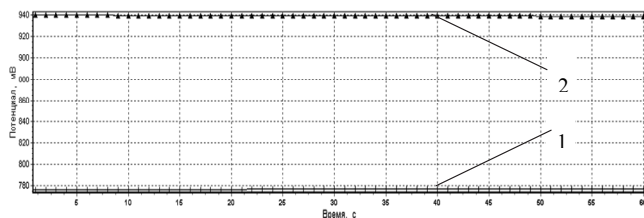


Рис. 1. Хронопотенциограммы калибровочных растворов: 1) $1 \cdot 10^{-5}$ М KCl ; 2) $1 \cdot 10^{-2}$ М KCl

По значениям потенциалов конечных точек хронопотенциограмм E_i строят градуировочный график по двум точкам для определения концентрации раствора KCl , который представлен на рис. 2.

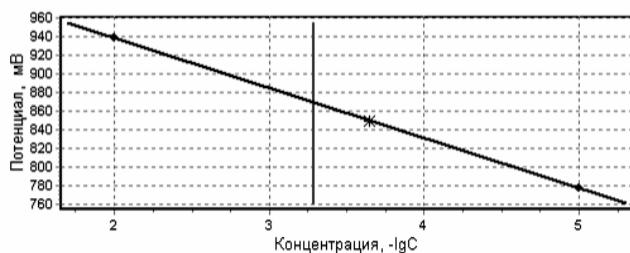


Рис. 2. Градуировочный график по двум точкам и значение молярной концентрации KCl «*» в модельном растворе

Вертикальной прямой отмечено предельно допустимое значение содержания калия в

питьевой воде ($ПДК_{K^+} = 20$ мг/дм³, $pK = -\lg C = 3,29$), что позволяет проводить качественную наглядную оценку концентрации ионов в растворе пробы по градуировочному графику. Нормативные предельно допустимые значения содержания токсичных элементов в объектах окружающей среды утверждены на законодательном уровне.

Для этого примера уравнение линейной электродной характеристики (1) получим в виде:

$$E = 1046,2 - 53,75 \cdot pK,$$

обратное линейное уравнение будет:

$$pK = 19,246 - 0,0186 \cdot E.$$

Измерение потенциала в растворе пробы

Выполняют измерение устойчивого значения потенциала модельного раствора $C_{KCl} = 1 \cdot 10^{-4}$ М KCl при постоянном медленном перемешивании на протяжении заданного времени измерения T и рассчитывают по обратному уравнению электродной характеристики значение концентрации ионов калия.

Значение молярной концентрации раствора C_{KCl} (моль/дм³) вычисляют [2] по уравнению:

$$C_{KCl} = 10^{-pK}, \quad (4)$$

а значение массовой концентрации иона C_{K^+} (мг/дм³) рассчитывают, исходя из уравнения:

$$C_{K^+} = M \cdot 10^{-pK}, \quad (5)$$

где M – молярная масса иона калия (39100 мг/моль).

Для нашего примера получим: потенциал пробы $E_{II} = 850$ мВ, $pK = 3,65$, что соответствует концентрации калия $C_{K^+} = 8,76$ мг/дм³ и молярной концентрации модельного раствора $C_{KCl} = 2,24 \cdot 10^{-4}$ М KCl .

Результат измерения концентрации ионов калия в модельном растворе по градуировочному графику, построенному по двум точкам, получен со значительной относительной ошибкой.

Выбор массы добавки

Ориентируясь на значение концентрации, полученное по градуировочному графику, определяют концентрацию стандартного раствора и соответствующую массу добавки ионов элемента таким образом, чтобы она была на пол порядка или на порядок больше. В нашем

примере для объема в 10 см^3 модельного раствора концентрация стандартного раствора добавки составит $C_{KCl} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М KCl}$, что отвечает массе добавки ионов калия $M_K^+ = 391 \text{ мкг}$.

Измерение потенциала в пробе с добавкой

В пробу вносят добавку M_K^+ стандартного раствора ионов элемента калия и определяют устойчивое значение потенциала пробы с добавкой, повторяют процесс измерения для пяти добавок, не меняя при этом объем и массу добавки. При нестабильности полученных значений потенциала в пробе или пробе с добавкой измерение выполняют повторно.

Расчет концентрации по методу многократной стандартной добавки

По результатам измерения формируют значения разницы потенциалов между потенциалом $E_{Дj}$ текущей добавки и средним потенциалом $E_{П}$ пробы $\Delta E_j = E_{Дj} - E_{П}$, которые соответствуют нарастающим значениям массы добавки ионов $M_j = M_{j-1} + M_K^+$ в растворе пробы с добавками. Значения ΔE_j и $(-lgM_j)$ обрабатывают методом МНК по формулам (2), получают прямую и обратную линейную зависимость разницы потенциалов от логарифма массы добавки. Согласно порядку обработки результатов измерения концентрации по методу Грана [2], полученный линейный график экстраполируют до пересечения с осью абсцисс и определяют значение $(-lgM_{П})$, соответствующее начальной концентрации ионов элемента $M_{П}$ в растворе пробы без добавок. График линейной зависимости представлен на рис. 3.

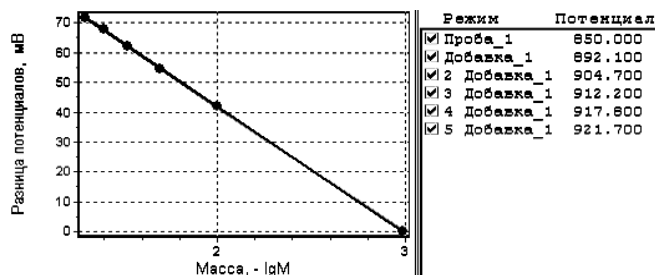


Рис. 3. Линейная зависимость разницы потенциалов калия от логарифма массы добавки (пять добавок)

Значения массы добавок M_j корректируют, увеличивая их на величину массы ионов элемента в растворе пробы: $M_j = M_j + M_{П}$, для по-

лучения фактической массы ионов во время измерения пробы с добавками.

Рассчитывают концентрацию ионов элемента C_j (в пробе $C_{П}$ и пробе с добавками $C_{Дj}$) по найденным значениям массы M_j , согласно уравнению;

$$C_i = \frac{M_j}{V}, \quad (6)$$

где V – объем раствора пробы в электролизере (10 см^3).

Используя потенциалы измерения $E_{П}$, $E_{Дj}$ и полученные значения $C_{П}$, $C_{Дj}$, методом МНК по формулам (2) рассчитывают коэффициенты прямой и обратной линейной электродной характеристики измерения ионов элемента по методу многократной стандартной добавки. График электродной характеристики для пяти добавок представлен на рис. 4.

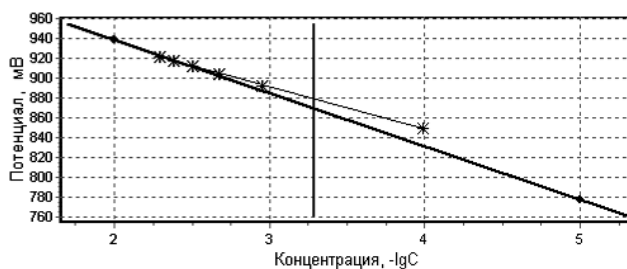


Рис. 4. Электродная характеристика измерения концентрации ионов калия по методу многократной стандартной добавки (пять добавок)

Для нашего примера измерения ионов калия по пяти добавкам электродная характеристика запишется в виде:

$$E = 1018,3 - 42,30 \cdot pK,$$

а обратная зависимость:

$$pK = 24,071 - 0,0236 \cdot E.$$

По обратной зависимости получим следующие значения:

для потенциала пробы $E_{П} = 850 \text{ мВ}$ концентрация ионов калия составила $C_K^+ = 4,01 \text{ мг/дм}^3$, молярная концентрация раствора $C_{KCl} = 1,027 \cdot 10^{-4} \text{ М KCl}$.

Результат измерения концентрации методом хроноиометрии для пяти добавок определен с относительной ошибкой 2,7 процента, что значительно лучше полученного результата по градуировочному графику.

Алгоритм обработки данных измерения концентрации методом хроноионметрии позволяет выполнять выбор конкретных измерений потенциалов пробы или пробы с добавкой, участвующих в расчете значения концентрации. Это позволяет не учитывать измерения с нестабильным значением потенциалов и проверять полученные результаты, учитывая в расчете только выбранные значения добавок.

Например, учтем при расчете значения концентрации только первые три добавки. График линейной зависимости разницы потенциалов от логарифма массы добавки для этого случая представлен на рис. 5, а электродной характеристики добавки – на рис. 6.

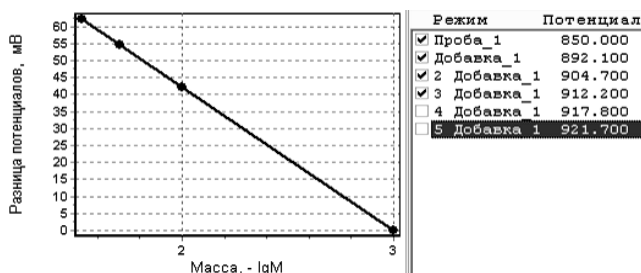


Рис. 5. Линейная зависимость разницы потенциалов калия от логарифма массы добавки (три добавки)

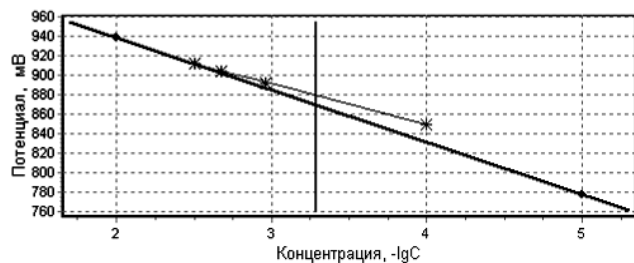


Рис. 6. Электродная характеристика измерения концентрации ионов калия по методу многократной стандартной добавки (первые три добавки)

При учете первых трех добавок зависимость электродной характеристики примет вид:

$$E = 1015,8 - 41,52 \cdot pK,$$

а обратная зависимость:

$$pK = 24,464 - 0,0241 \cdot E.$$

Для потенциала пробы $E_{\text{П}} = 850$ мВ концентрация ионов калия составит $C_{K^+} = 3,91$ мг/дм³, молярная концентрация раствора

$$C_{KCl} = 1,001 \cdot 10^{-4} \text{ M KCl}.$$

Результат измерения концентрации по методу хроноионметрии по трем добавкам определен с относительной ошибкой 0,1 процента, что лучше полученного результата по пяти добавкам.

Выполнение повторных измерений пробы и пробы с добавкой по методу многократной стандартной добавки, возможность отбраковки и учета конкретных значений потенциалов при расчете концентрации позволяет оценить ее значения при разных вариантах, что улучшает контролируемость полученных результатов анализа.

Созданный алгоритм обработки данных позволяет повысить надежность и точность определения концентрации, увеличить стабильность и наглядность измерений потенциалов.

Использование алгоритма обработки в приборах измерения концентрации

Для выполнения измерений потенциалов в режиме прямой потенциометрии с использованием ИСЭ был модернизирован прибор «Анализатор ИХП» [7], реализующий определение концентрации токсичных элементов в растворе пробы методами инверсионной хронопотенциометрии [4]. Для этих целей впервые в Украине создан хлорсеребряный электрод с двойным электролитическим ключом, замещающий аналогичный импортный электрод «Эср-10101», выпускаемый в России.

Процесс измерения потенциалов в приборе методом хроноионметрии выполняется следующим образом: на протяжении заданного времени измерения T со скоростью 4 КГц считываются значения потенциалов в цикле измерения длительностью в одну секунду, в первой половине цикла сигнал запоминается, а в другой половине цикла определяется значение потенциала E_i в цикле измерения. В реальном времени полученные значения выводятся на экран в виде хронопотенциограмм измерения.

Прибор «Анализатор ИХП», созданный в Международном научно-учебном центре информационных технологий и систем НАН Украины и МОН Украины [3], позволяет объединить в одной конструкции реализацию пяти методов электрохимического анализа: инверсионной хронопотенциометрии (ИХП), импульс-

ной хронопотенциометрии (ИИХП), окислительной хронопотенциометрии (ОИХП), дифференциальной хронопотенциометрии (ДИХП) [4] и хроноионометрии [7].

Используя методы ИХП «Анализатор ИХП» определяет концентрацию 14 токсичных элементов (*Hg, As, Pb, Cd, Cu, Zn, Sn, Ni, Co, Se, Mn, I, Cr, Fe*). В Национальном университете биоресурсов и природопользования Украины (НУБиП Украины), с участием одного из авторов, разработаны и утверждены четыре Методики выполнения измерений концентрации этих токсичных элементов в питьевой воде, сточных водах и почве.

Использование в приборе метода хроноионометрии и ионоселективных электродов позволяет измерять концентрацию многих анионов и катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , NH_4^+ , Ag^+ , Ba^{+2} , Pb^{+2} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , Li^- , ClO^- , CO_3^{-2} , CN^- , CNS^- , S^{-2} и др.), что значительно расширяет функциональные возможности анализатора.

Для измерения концентрации ионов калия (K^+), натрия (Na^+) и кальция (Ca^{+2}) методом хроноионометрии в НУБиП Украины, с участием одного из авторов, была разработана и утверждена Методика выполнения измерений концентрации этих элементов в питьевой и природной воде [8].

На данное время прибор «Анализатор ИХП» позволяет выполнять измерение концентрации 17 токсичных элементов, что дает возможность контролировать практически все показатели токсичности химического состава питьевой воды, согласно ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості».

Заключение. Созданный алгоритм обработки данных методом хроноионометрии подтвердил свою работоспособность, надежность и точность измерения концентрации, что подтверждается описанным примером определения ионов калия в модельном стандартном растворе, а также утверждением Методики выполнения измерений концентрации калия, натрия и кальция в воде.

Использование метода хроноионометрии, ионоселективных электродов и нового хлорсеребряного электрода с двойным электролитическим ключом на приборе «Анализатор ИХП»

позволяет определять концентрацию токсичных химических элементов в растворах проб объектов окружающей среды практически без пробоподготовки, что существенно повышает экспрессность и простоту проведения анализа.

Применение описанного алгоритма улучшает наглядность проведения анализа и повышает контроль стабильности измерения потенциалов по статистически большому числу считываемых значений. Расчет электродной характеристики по методу многократной стандартной добавки, отображение ее вместе с градуировочным графиком, а также выполнение конкретного выбора измерений потенциалов добавок при расчете концентрации, существенно отличают описанный алгоритм обработки данных от существующих в ионометрии.

1. Друзов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – М.: Наука. – 2000. – 432 с.
2. Державна Фармакопея України / ДП «Науково-експертний фармакопейний центр». – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – Доп. 1. – 2004. – 520 с.
3. Пат. 107412, Україна: МПК G01N 27/48. Пристрій для вимірювання концентрації токсичних елементів: / І.В. Суровцев, С.К. Галімов, І.А. Мартинов та ін. – Опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24.
4. Суровцев І.В. Преобразование структуры данных при определении концентрации методом инверсионной хронопотенциометрии // Кибернетика и вычислительная техника. – 2015. – № 180. – С. 1–11.
5. Sammann K. Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1977. – 230 p.
6. Голованов В.И. Погрешности линейной аппроксимации в прямой ионометрии // Вестн. ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – 5, № 1. – С. 16–22.
7. Пат № 102439, Україна: МПК G01N 27/48. Пристрій для вимірювання параметрів водних розчинів: / І.В. Суровцев, В.А. Копілевич, В.М. Галімова. – Опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20.
8. Методика виконання вимірювання масової концентрації калію, натрію та кальцію у воді методом хронопотенціометричної іонометрії. Свідоцтво про атестацію: MBV 081/36-1012-2015 від 24.12.2015 / (розробники: В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова; НУБіП України). – К.: НУБіП, 2015. – 16 с.

Поступила 09.04.2015
Тел. для справок: +38 044 526-4187 (Київ)
E-mail: dep175@irtc.org.ua, igorsur52@gmail.com
© І.В. Суровцев, С.К. Галімов, 2016

Data Processing Algorithm of Concentration Measurement by Method Chronoionometry

Keywords: algorithm, ionometry, concentration, electrode function of the additive, ion-selective electrodes, chronopotentiometry.

Keywords: algorithm, ionometry, concentration, electrode additive function, ion-selective electrodes, chronopotentiometry.

Introduction. The method of the repeated additive using the actual inclination of electrode function is the most exact at concentration measurement of the elements in ionometry.

Purpose. The purpose of research is to create the data processing algorithm of measurement concentration on the device of inversion chronopotentiometry with the ion-selective electrodes use and a method of the repeated additive.

Methods. According to the algorithm, values are read out on the device at a rate of 4 kHz, the magnitude of the potential is determined in a cycle of measurement by duration 1 second and the graph of chronopotentiogram is displayed for the control of stability. The mass of an element in a solution of sample is found out of linear relationship of the potential difference from the logarithm mass of additives, values of additives are defined more precisely and value of element concentration is determined under the electrode characteristic of the additive.

Results. The new method of chronoionometry which uses the algorithm for concentration measurement on the device of inversion chronopotentiometry is created. It is successfully applied at creation of methods of measurement performance of potassium, sodium and calcium in drinking and natural water mass concentration without preparation of the sample that substantially augments rapidity and simplicity of carrying out the analysis. New developed chlorine-silver electrode with double electrolytic key which is applied in methods has confirmed the own capacity for work and reliability.

Conclusion. The suggested algorithm improves presentation and the stability control of potentials measurement, allows the user to choose the concrete values of the additives potentials at calculation of the concentration that augments the reliability and accuracy of concentration measurement, expands functionalities of the device and makes it more universal.

**Внимание !**

Авторы статей **обязательно** должны подать структурированную (*Introduction, Purpose, Methods, Results, Conclusion*) расширенную аннотацию на английском до одной стр. текста через два интервала, информацию об авторах на английском и, кроме пристатейного списка литературы (на языке статьи), список литературы в транслитерации (с указанием в скобках перевода на англ. названия ссылки).

Внимание !

**Оформление подписки для желающих
опубликовать статьи в нашем журнале обязательно.**

В розничную продажу журнал не поступает.

Подписной индекс 71008