

УДК 543.06+541.13

Портативные электрохимические анализаторы

С. В. Соколов, П. Н. Загороднюк

СЕРГЕЙ ВОЛОДАРОВИЧ СОКОЛКОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник-ник, доцент Снежинского физико-математического института. Область научных интересов: автоматизация физико-химических экспериментов.

ПАВЕЛ НИКОЛАЕВИЧ ЗАГОРОДНЮК — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина. Область научных интересов: автоматизация физических экспериментов.

456770 Снежинск, Челябинская область, тел. (35172)3-22-97, факс (35172)2-43-44, E-mail sfk@snezhisk.ru

Одной из глобальных проблем нашего времени является неконтролируемое загрязнение окружающей среды, обусловленное техногенной деятельностью человека. Эта проблема актуальна и для России.

Особую опасность представляет загрязнение природных вод. Для региона среднего Урала, с его дефицитом водных ресурсов, проблема питьевой воды становится ключевой. Запасы пресной воды, пригодной для питья, в реках и озерах среднего Урала весьма ограничены. Грунтовые и ледниковые воды, с запасами которых ученые связывают глобальное решение данной проблемы, имеют значительную тенденцию к аккумулярованию токсичных загрязнений. Таким образом, питьевая вода становится действительно «стратегическим ресурсом 21 века».

К группе приоритетных загрязнителей, исследованию которых должно уделяться особое внимание, Всемирной организацией здравоохранения отнесены тяжелые металлы (кадмий, мышьяк, хром, ртуть, свинец, медь, цинк и др.). Поэтому проблема обнаружения и определения ионов тяжелых металлов в воде стоит особенно остро.

Контроль загрязнений окружающей среды, а значит возможность снизить техногенное воздействие на природу, со всей необходимостью ставит задачу расширения средств и методов всеобъемлющего экологического мониторинга. Такие средства должны включать широкую гамму портативных анализаторов, в том числе полевых, а также системы для дистанционного автоматического мониторинга. При этом предел обнаружения должен соответствовать следовым количествам токсичных веществ, а применительно к анализу воды — ниже уровня ПДК для воды водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

Новые электрохимические сенсоры

Идея электрохимического концентрирования вещества на поверхности электрода, выдвинутая более 50-ти лет назад [1], получила свое развитие в создании различных вариантов инверсионных электрохимических методов анализа [2], отличающихся такими важными качествами, как

— возможность определения более 40 химических элементов Периодической системы и многих органических веществ;

— низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых металлов и органических веществ уровня следовых количеств;

— высокая селективность и хорошие метрологические характеристики методик;

— относительная простота технической реализации методов и сравнительная дешевизна приборов.

Эти достоинства инверсионных электрохимических методов объясняют повышенный интерес к данному направлению исследований [3]. В рамках проекта МНТЦ № 342 «Исследование и развитие электрохимического оборудования и методик для охраны окружающей среды» на основе метода инверсионной вольтамперометрии [2] разработаны ряд электрохимических сенсоров и методик анализа водных сред на ионы меди, свинца и кадмия, а также экспериментальные образцы лабораторного и полевого электрохимических анализаторов [4].

Инверсионные электроаналитические методы благодаря хорошим аналитическим и метрологическим характеристикам — низкий предел обнаружения, высокая чувствительность, селективность и быстрое действие — позволяют успешно решать многие задачи аналитического контроля [2, 3]. Многообразие электродных реакций, электродных материалов (включая твердые вещества), конструкций электродов и режимов их поляризации определяет широкую область применения этих методов.

До недавнего времени развитие метода инверсионной вольтамперометрии сдерживалось необходимостью использования ртутных и углеродсодержащих электродов. Первые обладают высокой токсичностью, недостатком вторых является короткий срок службы и как следствие необходимость регенерации поверхности электродов. Эти проблемы нам удалось решить и создать целую гамму оригинальных сенсоров [5], включающую варианты долгоживущих сенсоров с обновляемой поверхностью электрода и разовых сенсоров на основе толстопленочных графитовых электродов.

Особого внимания заслуживают сенсоры на основе графитовых электродов, модифицированных микроколичествами соединений ртути, что исключает использование металлической ртути, а значит и введение ионов ртути в анализируемый раствор. По своим аналитическим характеристикам такие сенсоры практически не отличаются от общеизвестных, покрытых предвари-

тельно ртутью или работающих в режиме *in situ*. Сенсоры на основе толстопленочных графитовых разовых электродов можно применять как в лабораторных, так и в полевых условиях в комплекте с портативным оборудованием. Эти сенсоры позволяют проводить анализ высокоминерализованных вод без отделения матрицы с пределом обнаружения по тяжелым металлам –0,5 мкг/л, а в отдельных случаях до 0,1 мкг/л. Для анализа требуется малый объем пробы, регистрации сигнала не мешает кислород, растворенный в пробе. Существенными достоинствами сенсоров являются электрохимическая регенерация поверхности электрода, а также низкая стоимость.

Разработанные сенсоры и оборудование универсальны, их можно использовать для экологического контроля, в биологии, медицине, для анализа и контроля пищевых продуктов, в гидрохимии и для контроля технологических процессов [5].

Сканирующий кулонометрический анализатор АСК-2000

Создание автоматического электрохимического анализатора представляет собой сложную проблему, что связано прежде всего с недостатками, присущими традиционным инверсионным электрохимическим методам.

Действительно, современный уровень развития электроники позволяет создать миниатюрный вариант практически любых электрохимических анализаторов, выпускаемых различными фирмами, однако на рынке при обширном выборе лабораторных приборов практически отсутствуют приборы, которые можно применять в полевых условиях или с их использованием проводить автоматический анализ (см. например, <http://voltammetry.da.ru/>).

Причин этому несколько. Отметим основные из них. Электрохимический анализ является многофакторным экспериментом. В ходе анализа оператор подбирает оптимальные режимы измерения, а также методы и параметры обработки сигнала. Существуют определенные технические сложности регистрации электрохимического (аналитического) сигнала [6], обусловленные влиянием значительного тока разряда—заряда емкости двойного ионного слоя. Поскольку большинство электрохимических методов анализа является косвенными методами измерения (прямой результат измерения — величина, функционально связанная с концентрацией, например, амплитуда пика тока или его производная по времени), это вызывает необходимость в различного рода калибровках и других метрологических приемах (стандартные добавки, внутренний стандарт и т.д.). На уровень электрохимического сигнала (отношение сигнал/шум) сильно влияет матрица, в частности поверхностно-активные вещества, присутствующие в природных пробах. Метод кулонометрии [7], во многом свободный от указанных недостатков, не может быть использован для анализа природных объектов (вод), поскольку в этом случае значительная часть определяемого металла окисляется по химическому, а не электрохимическому механизму [8], не внося вклада в электрохимический сигнал. Создание портативных анализаторов, особенно предназначенных для работы в полевых усло-

виях, пригодны только разовые сенсоры. Рабочие электроды таких сенсоров изготавливаются по толстопленочной технологии на основе графитсодержащих паст. Эффективная площадь рабочей поверхности сенсоров значительно меняется от образца к образцу.

Все эти указанные факторы весьма затрудняют формализацию алгоритма получения результата анализа, а также не позволяют достичь требуемых метрологических характеристик прибора. Между тем без решения этих принципиальных проблем невозможно создание портативных автоматических анализаторов, основанных на инверсионных электрохимических методах.

Продолжение наших исследований (после завершения проекта МНТЦ) привело к разработке способа электрохимического анализа, свободного от большинства перечисленных недостатков [9]. Этот способ реализован в автоматическом электрохимическом анализаторе АСК-2000 (анализатор сканирующий, кулонометрический).

В основу работы анализатора положен способ «динамической кулонометрии», представляющий собой логическое развитие метода безэталоного электрохимического анализа [8, 10]. Способ позволяет реализовать безэталонные, прямые измерения «фарадеевских» зарядов ионов в широком интервале концентраций. Это достигается полным устранением влияния токов заряда—разряда емкости двойного ионного слоя, точным измерением вклада химических реакций, автоматическим учетом эффективной площади рабочего электрода и температуры пробы. Информативность разработанного способа достаточно высока. Например, результаты измерений в поисковом режиме «Сканер» могут быть представлены в виде двумерных поверхностей, характеризующих зависимости «фарадеевских» зарядов окисления или восстановления от потенциала рабочего электрода и времени (номера цикла) (рис. 1).

Прибор представляет собой микропроцессорный контроллер, связанный с компьютером по интерфейсу RS-232. Аналоговая часть обеспечивает функционирование электрохимической ячейки в режиме работы потенциостата и гальваностата.

Конструктивно анализатор выполнен в виде трех блоков (рис. 2): собственно анализатора, блока электрохимического сенсора, сетевого блока питания.

Сенсор представляет собой трехэлектродную или четырехэлектродную электрохимическую ячейку с электродами, выполненными по толстопленочной технологии. Рабочий и вспомогательный электроды изготовлены из графитовой пасты, индикаторный электрод — из серебряной пасты.

Программное обеспечение, установленное на управляющем компьютере, служит для задания параметров измерения, хранения и отображения экспериментальных данных в двух режимах: «Сканер» и «Анализатор». Первый режим используется для «просмотра» диапазона потенциала поляризации, интересующего исследователя, и уточнения границ поляризационных пиков металлов, второй — непосредственно для измерения тока «фарадеевского» заряда, поскольку в режиме «Анализатор» прибор имеет максимальную чувствительность.

Анализатор обеспечивает автоматическое проведение анализа и не требует предварительной калибровки.

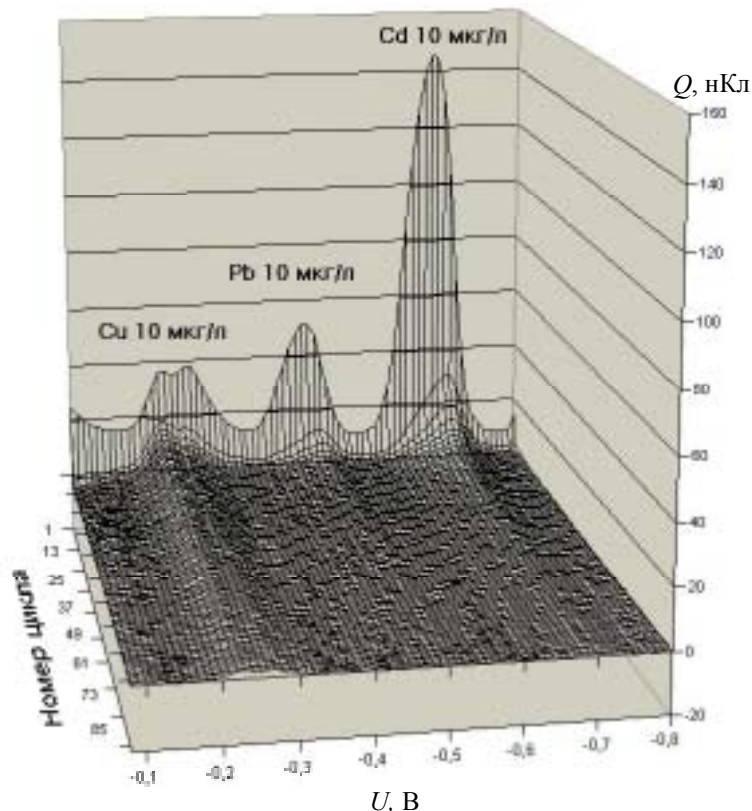


Рис. 1. Вариант представления результатов измерений концентрации анализатором АСК-2000 в режиме «Сканер».

Анализ модельных проб, содержащих ионы Cd, Pb и Cu

Сравнительная оценка АСК-2000 с зарубежными портативными электрохимическими анализаторами

Несмотря на большое количество электрохимических анализаторов, представленных на мировом рынке, портативные приборы выпускаются только тремя фирмами (табл. 1) [11], причем один из выпускаемых приборов — «LeadCage» является узкоспециализированным анализатором, он служит для проведения массовых исследований содержания свинца в крови у детей в рамках соответствующей национальной программы США.

Наиболее приспособлен к полевым условиям анализатор «Metalyzer 5000», разработанный корпорацией «Environmental Technologies Group» совместно с военно-морским ведомством США. Этот анализатор имеет минимальный предел обнаружения, но вряд ли может быть отнесен к разряду портативных (масса с аккумулятором ~18 кг).

К полевым портативным анализаторам можно отнести только приборы «Metalyzer 3000», «Palintest SA-1000», «Palintest SA-5000», последний является, по существу, модифицированным вариантом анализатора «Palintest SA-1000», предназначенным для анализа водных растворов, грунтов, порошков и красок.

Проведем сравнение по основным параметрам анализатора АСК-2000 с аналогичными зарубежными приборами. Сложность этой процедуры заключается в том, что все анализаторы имеют различные пределы обнаружения (выраженные в предельных концентрациях искомых элементов). Отметим также, что объемы анализируемых проб у этих анализаторов различаются.

Поскольку во всех анализаторах реализуются инверсионные методы с электрохимическим концентрированием определяемого металла на поверхности рабочего электрода, то для корректного сравнения чувствительности анализаторов необходимо выбрать и рассчитать некий «обобщенный» показатель, с помощью которого можно охарактеризовать чувствительность прибора. Таким показателем может быть абсолютный предел обнаружения δ , равный произведению объема исследуемой пробы на пороговую концентрацию, обнаруживаемую анализатором, $\delta = V \cdot c$.



Рис. 2. Электрохимический анализатор АСК-2000

Таблица 1

Основные параметры зарубежных портативных и полевых электрохимических анализаторов и прибора АСК-2000

Прибор	Назначение	Основные характеристики	Примечание
Palintest SA-1000	Портативный анализатор металлов (Pb и Cu) в воде	Предел обнаружения Pb — 2 мкг/л, Cu — 70 мкг/л; Диапазон концентраций Pb 0—100 мкг/л, Cu 2—2000 мкг/л; Объем пробы 10 мл; Габариты 170×130×55 мм. Масса 375 г	Патент США № 5814205, Европатент EP653058
Palintest SA-5000	Портативный анализатор Pb в красках, порошках, почве и воде	Габариты 170×130×55 мм Масса 375 г	На основе SA-1000 со специальными датчиками и методиками
Metalyzer 3000	Портативный анализатор металлов (Cd, Pb, Cu) в воде	Предел обнаружения Cd — 5 мкг/л, Pb — 5 мкг/л, Cu — 70 мкг/л Диапазон концентраций Cd 5—100 мкг/л, Pb 5—100 мкг/л, Cu 70—2000 мкг/л; Объем пробы 5 мл; Габариты 178×76×51 мм. Масса 1,36 кг; Диапазон рабочих температур 5—60 °С	Патент США № 5292423
Metalyzer 5000	Полевой анализатор для измерения следовых количеств металлов (Cd, Pb, Cu, Zn) в воде	Предел обнаружения — менее 1 мкг/л; Диапазон концентраций 1—200 мкг/л; Объем пробы 6 мл; Габариты: анализатора 305×211_×381 мм; аккумулятора с блоком питания 152×203×229 мм; Масса анализатора 9,1 кг; аккумулятора с блоком питания 9 кг; Диапазон рабочих температур 0—70 °С	
LeadCare	Портативный анализатор содержания Pb в крови	Диапазон концентраций 14—650 мкг/л; Объем пробы 50 мкл; Габариты 196×107×64 мм. Масса 400 г	Патенты США № 5468366 № 5873990
АСК-2000 прототип	Портативный анализатор металлов (Cd, Pb, Cu) в воде	Диапазон концентраций 1—1000 мкг/л; Объем пробы менее 1,0 мл; Габариты: анализатора 205×105×40 мм; сенсорного блока 70×50×55 мм, блока питания 80×55×50 мм; Масса анализатора 330 г, сенсорного блока 150 г, блока питания 240 г; Диапазон рабочих температур 5—30 °С	Заявка на патент № 2000130511, 04.12.2000 (ФИПС РФ)

Таблица 2

Сравнительные метрологические и стоимостные характеристики портативных и полевых анализаторов

Анализатор	Абсолютный предел обнаружения, г	Стоимость, долл.	
		анализатор	сенсор/анализ
Palintest SA-1000	Pb — $2 \cdot 10^{-9}$ Cu — $7 \cdot 10^{-8}$	~2500	70/10 = 7
Metalyzer 3000	Cd — $2,5 \cdot 10^{-9}$ Pb — $2,5 \cdot 10^{-9}$ Cu — $3,5 \cdot 10^{-8}$	~4500	300/20 = 15
Metalyzer 5000	Cd $< 6 \cdot 10^{-10}$ Pb $< 6 \cdot 10^{-10}$ Cu $< 6 \cdot 10^{-10}$	~25000	15,7 (один анализ воды на свинец)
LeadCare	Pb — $7 \cdot 10^{-11}$	~2000	288/48 = 6
АСК-2000	Cd — $1,8 \cdot 10^{-12}$ Pb — $3,3 \cdot 10^{-12}$ Cu — $1 \cdot 10^{-12}$	<1500 (оценка)	< 1 (оценка)

Предположим также, что в процессе электрохимического концентрирования на поверхности рабочего электрода накапливается только 10% металла, растворенного в пробе, хотя реальная величина, достигаемая в экспериментах, составляет 60—80%. Поэтому при расчете абсолютного предела обнаружения мы использовали «эффективный» объем, составляющий 10% общего объема пробы.

Анализатор АСК-2000 является кулонометрическим, поэтому его абсолютный предел обнаружения можно оценить иным образом, а именно, по значению инструментальной погрешности. Она составляет менее 1 нКл. Расчет выделяемой на электроде массы металла (по закону Фарадея), которая соответствует утроенному значению инструментальной составляющей абсолютной погрешности (полагая, что инструментальная погрешность распределена по нормальному закону), дал следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{Cd}^{2+} &— 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ г}, \text{Pb}^{2+} — 3,22 \cdot 10^{-12} \text{ г}, \\ \text{Cu}^{2+} &— 0,988 \cdot 10^{-12} \text{ г}. \end{aligned}$$

Абсолютные пределы обнаружения, а также стоимостные характеристики рассмотренных анализаторов представлены в табл. 2. Сравнение этих данных показывает, что на основе разработанного нами опытного образца сканирующего кулонометрического анализатора АСК-2000 возможно создание портативного электрохимического анализатора, существенно превосходящего по абсолютному пределу обнаружения зарубежные приборы и практически не уступающего по стоимостной характеристике.

Быстрый прогресс в разработке рабочих электродов с ионоселективными мембранами [12] и развитие систем распознавания образов, построенных на принципах нейронных сетей, позволяют надеяться на значительное расширение в самое ближайшее время спектра анали-

зируемых веществ и резкое расширение областей применения инверсионных электрохимических методов анализа. Можно с уверенностью ожидать, что в ближайшей перспективе будут созданы недорогие портативные автоматические электрохимические анализаторы (по типу бытовых дозиметров), автоматические системы, выполняющие без вмешательства оператора рутинный электрохимический анализ, а также сложные системы типа «электронный нос» или «электронный язык».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Barker G.C., Jenkins I.L.* Analyst, 1952, v. 77, p. 685.
2. *Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988, 240 с.
3. *Будников Г.К.* Электрохимические методы анализа: Состояние и перспективы развития. Сб. докл. Всерос. конф. Аналитическая химия на рубеже веков, с. 23—44.
4. *Брайнина Х.З., Соколов С.В.* Итоговый научно-технический отчет по проекту МНТЦ № 342-96, Снежинск, 1998 г.
5. *Брайнина Х.З., Малахова Н.А., Сареева С.Ю. и др.* Сенсоры и приборы для проточного, лабораторного и полевого инверсионно-вольтамперометрического анализа. Докл. на конф. «Снежинск и наука», Снежинский физико-технический институт, Снежинск, 2000.
6. *Вяселев М.Р.* Теория аппаратных методов вольтамперометрии. Казань: изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 2000, 131 с.
7. *Агасян П.К., Хамракулов Т.К.* Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984, 168 с.
8. *Jagner D., Wang Y., Ma F.* Electroanalysis, 1996, v. 8, № 10, p. 862—869.
9. *Загороднюк П.Н., Карженков А.Н., Соколов С.В., Сырский А.В.* Заявка на пат. РФ, ФИПС № 2000130511, 04.12.2000 г.
10. Патент США № 5891322, 1999.
11. Проспекты, прайс-листы и прочее американских фирм: Palintest Ltd. (Halma Group Co.), Environmental Technologies Group Inc., Andcare Inc., ESA Inc.
12. *Салихджанова Р.М.-Ф.* В сб.: Мембраны. ВИНТИ, 2000, № 4.