

## Использование метода сочетания добавки с разбавлениями для определения ионного состава природных вод методом потенциометрии

© 2013. Р. В. Селезнев, аспирант, Г. Я. Кантор, к.т.н., н.с.,

<sup>1</sup>Вятский государственный гуманитарный университет,

<sup>2</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

e-mail: romanseleznev@gmail.com

Метод стандартной добавки с последующим многократным разбавлением позволяет достичь относительной погрешности потенциометрического определения концентрации иона в водном растворе порядка 1%. В статье приведены несколько вариантов проведения процедуры измерения этим методом и математической обработки результатов.

Standard addition method followed by repeated dilution leads to relative error in potentiometric determination of ion concentration in an aqueous solution of about 1%. The article presents several options for this method of measurement procedures and mathematical processing of the results.

Ключевые слова: потенциометрия, метод добавок, разбавление

Keywords: potentiometry, addition method, dilution

### Введение

Современные методы физико-химического анализа широко применяются для целей экологического контроля. Большинство методик выполнения измерений подразумевают проведение калибровки средства измерения при помощи градуировочных растворов, приготовленных либо из растворов ГСО определённой концентрации, либо из реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.». Надёжности такой калибровки вполне достаточно для проведения массового анализа проб.

Но, поскольку калибровка производится растворами чистых реактивов, условия измерения могут заметно отличаться от условий калибровки, что приводит к появлению систематической погрешности, которую невозможно исключить или уменьшить за счёт увеличения количества измерений. Появление такой погрешности особенно характерно для анализаторов, обладающих «эффектом памяти», например, для хроматографической колонки, мембраны ионоселективного электрода и др. Наибольшее влияние на результат матрица (посторонние компоненты пробы) оказывает при анализе сильно загрязнённых проб (например, промышленные сбросы, пробы из объектов окружающей среды и т. д.). Эффект матрицы невозможно учесть расчётным способом, т. к. необходимо знать концентрацию каждого мешающего компонента и степень его влияния на анализатор.

Известным способом компенсации влияния примесей является метод добавок, который, в частности, широко применяется при потенциометрическом определении концентрации ионов ионоселективными электродами. Метод добавок существует во множестве вариантов, в том числе и в сочетании с последующим разбавлением, что позволяет существенно уменьшить погрешность потенциометрического анализа [1]. Принцип, лежащий в основе данного метода, позволяет производить калибровку непосредственно самой пробой.

Цель данной работы заключается в увеличении точности определения ионного состава воды методом добавки-разбавлений. Предлагаемый нами метод является усовершенствованным вариантом метода известной добавки с последующим разбавлением пробы, в котором повышение точности достигается за счёт учёта отклонения электродной характеристики от нернстовской, т. е. её нелинейности.

Предлагается два подхода для осуществления этого метода.

### Методика эксперимента

Первый подход заключается в следующем. В исходной пробе производят приблизительную оценку количества определяемого иона (например, по электропроводности раствора). Затем к пробе добавляется определённое количество искомого компонента (при помощи раствора ГСО или реактива высокой чистоты).

Добавку необходимо рассчитывать таким образом, чтобы исходная концентрация увеличилась в 1,2–1,4 раза (коэффициент  $k$ ). Затем из исходной пробы готовят несколько разбавлений (не меньше 2) с кратностью разбавления  $k^n$ , где  $n$  – порядковый номер разбавленного раствора. Растворы анализируют по очереди, начиная с самого разбавленного.

Второй подход отличается от предыдущего тем, что к исходной пробе производят точную добавку определяемого иона ( $k = 1,2–1,4$ ), а затем из пробы с добавкой готовят несколько разбавлений (не меньше 2) с кратностью разбавлений  $k^{(n+1)}$ , где  $n$  – порядковый номер разбавленного раствора. Растворы анализируют по очереди, начиная с самого разбавленного.

Для отработки методики мы использовали пробу с высоким содержанием нитрат-ионов из поверхностного водоёма, сильно загрязнённого отходами химического производства. Перед экспериментом их концентрация оценивалась с помощью кондуктометра Cond 340i с измерительной ячейкой TetraCon 325. Электропроводность пробы составила 22,4 мСм/см, что соответствует примерной концентрации  $\text{NO}_3^-$  равной 10 г/дм<sup>3</sup>.

Потенциометрический анализ пробы проводили на рН-метре-иономере «Эксперт-001» нитрат-селективным электродом фирмы «ЭЛИС» с хлорсеребряным электродом сравнения.

### Результаты эксперимента

**Проведение измерений по первому подходу.** Перед анализом исходную пробу разбавляли в 10 раз деионизированной водой ( $C_5$ ), готовили пробу  $C_6$  путём добавки нитрата калия (х. ч.) массой 0,0817 г на 100 мл раствора  $C_5$ , а также 4 разведённых раствора с коэффициентом разбавления 1,25 ( $C_1, C_2, C_3, C_4$ , где  $C_1$  – раствор с наименьшей концентрацией). Проводили анализ, поочерёдно помещая электроды в растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией нитрат-иона ( $C_1$ ) и

замеряя электродный потенциал после его стабилизации. После проведённой серии измерений электроды опускали в деионизированную воду до отмывания нитрат-ионов с поверхности мембраны электрода. Затем измерения повторяли заново.

Результаты измерений представлены в таблице 1.

Концентрация исходного раствора ( $C_5$ ) рассчитывалась следующим образом. В предположении, что электродный потенциал является квадратичной функцией логарифма концентрации, по методу наименьших квадратов рассчитывались коэффициенты квадратичной регрессии с учётом следующих соотношений:

$$C_6 = C_5 + 0,25;$$

$$\frac{C_5}{C_4} = \frac{C_4}{C_3} = \frac{C_3}{C_2} = \frac{C_2}{C_1} = 1,25.$$

Минимизация остаточной суммы квадратов производилась при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Microsoft Excel. Результаты анализа концентрации нитрат-иона, рассчитанные методом оптимизации параметров квадратичной регрессии, приведены на рисунке 1. Средняя концентрация нитрат-ионов в исходной пробе составляет  $9730 \pm 230$  мг/дм<sup>3</sup> (случайная компонента относительной погрешности с доверительной вероятностью 0,95 составляет 2,4%).

Если не делать поправку на нелинейность изменения электродного потенциала, то получается относительно завышенный результат (рис. 2): средняя концентрация нитрат-ионов составляет в таком случае  $9930 \pm 210$  мг/дм<sup>3</sup> (случайная компонента относительной погрешности с доверительной вероятностью 0,95 составляет 2,1%).

**Проведение измерений по второму подходу.** Перед анализом исходную пробу разбавляли в 10 раз деионизированной водой ( $C_3$ ),

Таблица 1

Электродные потенциалы мембраны нитрат-селективного электрода, мВ  
(метод добавки с многократным разбавлением исходной пробы)

Раствор	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4	Серия 5	Серия 6	Серия 7
$C_1$	289,76	289,60	289,45	289,48	289,44	289,33	289,48
$C_2$	284,78	284,54	284,44	284,40	284,35	284,37	284,39
$C_3$	279,38	279,38	279,20	278,98	279,16	279,12	279,09
$C_4$	274,20	274,21	273,99	273,84	274,00	273,94	273,87
$C_5$	269,26	269,17	268,98	268,79	269,07	268,88	268,92
$C_6$	263,92	263,84	263,69	263,53	263,82	263,74	263,81

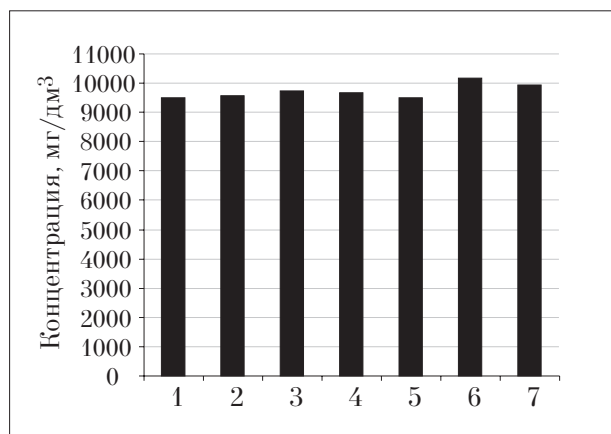


Рис. 1. Результаты анализа методом добавки с многократным разбавлением исходной пробы, рассчитанные путём оптимизации параметров квадратичной регрессии

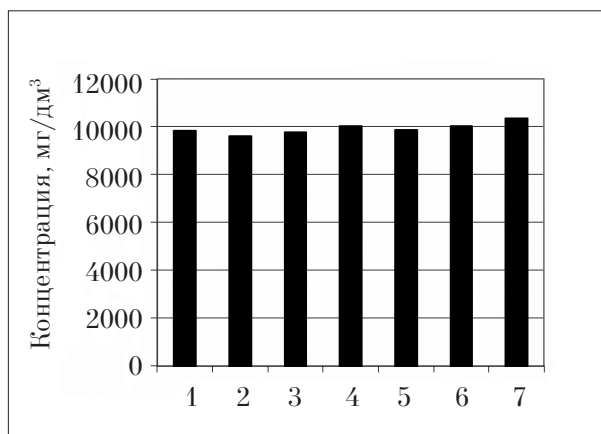


Рис. 2. Результаты анализа методом добавки с многократным разбавлением исходной пробы, рассчитанные путём оптимизации параметров линейной регрессии

Таблица 2

Электродные потенциалы мембраны нитрат-селективного электрода, мВ  
(метод разбавления пробы с добавкой)

Раствор	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
C <sub>1</sub>	282,50	282,47	282,59	282,68
C <sub>2</sub>	277,37	277,32	277,39	277,37
C <sub>3</sub>	272,12	272,15	272,14	272,19
C <sub>4</sub>	266,86	266,88	266,83	266,92

готовили пробу с добавкой (C<sub>4</sub>) нитрата калия (х.ч.) массой 0,1019 г на 250 мл раствора C<sub>3</sub>. Из пробы с добавкой готовились два разведённых раствора с коэффициентами разбавления 1,25<sup>2</sup> и 1,25<sup>3</sup> (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, где C<sub>1</sub> – раствор с наименьшей концентрацией). Проводили анализ, поочередно помещая электроды в растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией нитрат-иона (C<sub>1</sub>) и измеряя электродный потенциал после его стабилизации. После проведённой серии измерений электроды опускали в деионизированную воду до отмытия нитрат-ионов с поверхности мембраны электрода. Затем измерения повторяли.

Результаты измерений приведены в таблице 2.

Концентрацию исходного раствора можно найти согласно первому подходу, но, если общее количество растворов равно 4, её можно определить прямым вычислением.

Для пары растворов с концентрациями C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub> уравнение Нернста с квадратичной поправкой можно записать в виде:

$$E_2 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} + b \cdot \lg^2 \frac{C_2}{C_1}.$$

Учитывая, что  $\frac{C_2}{C_1} = k$ , а  $\frac{C_4}{C_1} = k^3$ , получим систему двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} E_2 - E_1 = S \cdot \lg k + b \cdot \lg^2 k \\ E_4 - E_1 = 3 \cdot S \cdot \lg k + 9 \cdot b \cdot \lg^2 k \end{cases}, \text{ откуда}$$

$$S = \frac{1}{6 \cdot \lg k} (9E_2 - 8E_1 - E_4),$$

$$b = \frac{1}{6 \cdot \lg^2 k} (E_4 - 3E_2 + 2E_1).$$

Для исходной пробы и раствора с минимальной концентрацией уравнение Нернста с квадратичной поправкой будет иметь вид:

$$E_3 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C} + b \cdot \lg^2 \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}.$$

Введя обозначение  $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$ , получим квадратное уравнение:

$$b x^2 = S x + (E_1 - E_3) = 0,$$

из двух корней которого меньший соответствует искомой концентрации C<sub>3</sub>:

$$x = \frac{-S - \sqrt{S^2 - 4b \cdot (E_1 - E_3)}}{2b}.$$

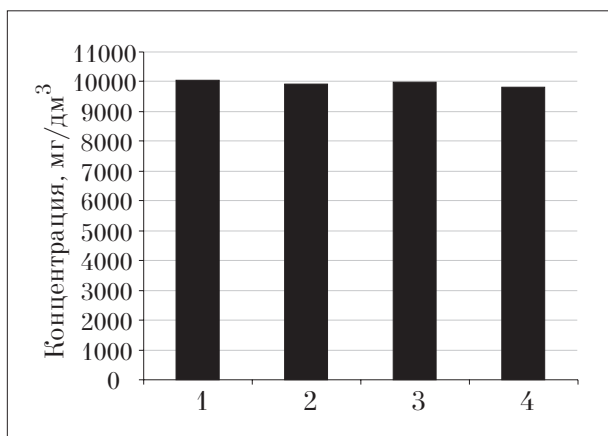


Рис. 3. Результаты анализа методом разбавления пробы с добавкой, полученные по расчётной формуле с квадратичной поправкой

Решая уравнение  $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$  относительно  $C_3$ , получим окончательный результат:

$$C_3 = \frac{\Delta C}{k^3 \cdot 10^{-x} - 1}.$$

Измерения проводили в 4-кратной повторности. Результаты анализа приведены на рисунке 3. Концентрация нитрат-иона в исходной пробе составляет  $9940 \pm 150$  мг/дм<sup>3</sup> (случайная относительная погрешность 1,5% при доверительной вероятности 0,95).

Аналогичным образом можно найти формулу для расчёта исходной концентрации анализа без квадратичной поправки:

$$\begin{cases} E_2 = a + b \cdot \lg \frac{C_3 + \Delta C}{k^2} \\ E_3 = a + b \cdot \lg C_3 \\ E_4 = a + b \cdot \lg (C_3 + \Delta C) \end{cases}$$

Учитывая, что  $\lg \frac{C_3 + \Delta C}{k^2} = \lg (C_3 + \Delta C) - \lg k^2$

можно выразить b:

$$E_4 - E_2 = b \cdot \lg k^2, \text{ откуда}$$

$$b = \frac{E_4 - E_2}{\lg k^2} = \frac{E_4 - E_2}{2 \cdot \lg k}.$$

$$E_4 - E_3 = b \cdot \lg \frac{C_3 + \Delta C}{C_3} = b \cdot \lg \left( 1 + \frac{\Delta C}{C_3} \right),$$

следовательно,

$$\begin{aligned} E_4 - E_3 &= \frac{E_4 - E_2}{2} \cdot \frac{\lg \left( 1 + \frac{\Delta C}{C_3} \right)}{\lg k} = \\ &= \frac{E_4 - E_2}{2} \log_k \left( 1 + \frac{\Delta C}{C_3} \right), \text{ откуда} \\ \log_k \left( 1 + \frac{\Delta C}{C_3} \right) &= 2 \cdot \frac{E_4 - E_3}{E_4 - E_2}, \end{aligned}$$

$$1 + \frac{\Delta C}{C_3} = k^{2 \cdot \frac{E_4 - E_3}{E_4 - E_2}},$$

$$\frac{\Delta C}{C_3} = k^{2 \cdot \frac{E_4 - E_3}{E_4 - E_2}} - 1.$$

Решив это уравнение относительно  $C_3$ , получим

$$C_3 = \frac{\Delta C}{k^{2 \cdot \frac{E_4 - E_3}{E_4 - E_2}} - 1}.$$

Результаты расчёта приведены на рисунке 4.

Средняя концентрация нитрат-иона составляет  $9930 \pm 70$  мг/дм<sup>3</sup> (случайная относительная погрешность 0,7% при доверительной вероятности 0,95).

Для сравнения был проведён потенциометрический анализ содержания нитрат-ионов в этой же пробе по стандартной калибровке. В качестве калибровочных растворов использовались растворы нитрата калия с концентрациями  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  и 1 моль/дм<sup>3</sup>. Из-

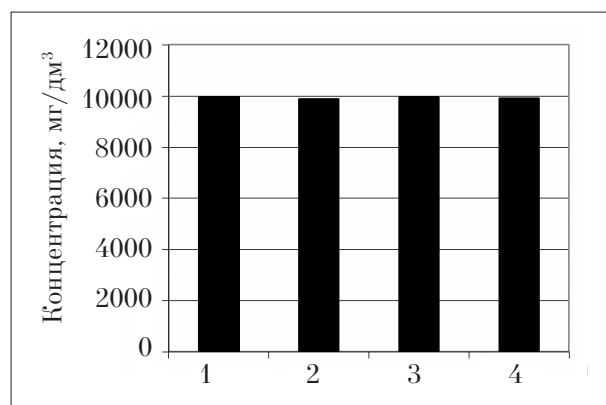


Рис. 4. Результаты анализа методом разбавления пробы с добавкой, полученные по расчётной формуле без квадратичной поправки

меренное значение концентрации составило  $11100 \pm 1400$  мг/дм<sup>3</sup>, что несколько выше по сравнению с измерениями, проведёнными по методу добавок-разбавлений.

Для дополнительной проверки предложенного метода мы использовали альтернативный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии по ФР.1.3.2005.01724. Проведённый со стандартной калибровкой анализ пробы показал концентрацию нитрат-ионов  $9500 \pm 1400$  мг/дм<sup>3</sup>.

Кроме того, была проведена проверка предлагаемой методики на модельном растворе нитрата калия (х.ч.). Концентрация нитрат-иона в модельном растворе составляла 1,000 г/дм<sup>3</sup>, величина добавки 0,2495 г/дм<sup>3</sup>, коэффициент разбавления  $k = 1,25$ . В четырёх сериях измерения по вышеописанной методике с учётом квадратичной поправки были получены следующие значения концентрации нитрат-иона: 1,0145; 1,0138; 1,0117; 1,0087 г/дм<sup>3</sup> при среднем значении 1,0122 г/дм<sup>3</sup> и стандартной ошибке случайной составляющей погрешности 0,0013 г/дм<sup>3</sup> (0,13%). Систематическое отклонение результата анализа от истинного значения составило +1,2%.

### Заключение

Таким образом, потенциометрический метод при чрезвычайной простоте и невысокой стоимости аппаратного исполнения с успехом может использоваться для прецизионного измерения концентрации ионов в воде. По сравнению со стандартными вариантами потенциометрического метода, предлагаемая нами методика отличается меньшей трудоём-

костью, поскольку не требует предварительной калибровки измерительного прибора. Кроме того, учёт нелинейности электродной характеристики снимает необходимость применения стабилизатора общей ионной силы, что также упрощает процедуру измерения.

При выполнении измерения следует избегать какого-либо механического воздействия на ионоселективную мембрану электрода. В частности, нежелательно использование магнитной мешалки, так как установившееся значение электродного потенциала существенно зависит от плохо контролируемых факторов – скорости вращения мешалки и положения электрода относительно вращающегося магнита. Кроме того, при переносе электродов из раствора в раствор вместо рекомендуемого в стандартном варианте методики осушения ионоселективного электрода фильтровальной бумагой предпочтительно его осторожное ополаскивание следующим раствором.

*Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ в области знаний науки о Земле, экологии и рационального природопользования № НШ 2037.2012.5.*

### Литература

1. Мидгли Д., Торренс Л. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. 518 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 290 с.
3. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.