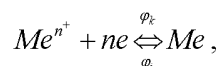


СУТНІСТЬ ТА ПЕРЕВАГИ МЕТОДИК ІНВЕРСІЙНОЇ  
ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ У ВИЗНАЧЕННІ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВАЖКИХ  
МЕТАЛІВ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Інверсійні електроаналітичні методи аналізу знайшли широку практичну реалізацію в різних варіантах інверсійної вольтамперометрії (ІВА) і в методі інверсійної хронопотенціометрії (ІХП). За своїми аналітичними та інформативними можливостями метод ІХП є більш перспективним. До переваг методу ІХП слід віднести можливість його реалізації в системах автоматичного контролю вмісту важких металів (ВМ) з використанням сучасної мікропроцесорної техніки.

Метод ІХП, теоретичні основи якого представлено в роботах [1, 2], став основою сучасного напрямку в аналітичному аналізі та приладобудуванні. З використанням досліджень електрохімії, інформатики, мікропроцесорної та комп'ютерної техніки створено математичну модель обробки електрохімічної інформації, яка дає можливість на основі єдиної теоретичної ідеології розробити серію вітчизняних приладів, що не поступаються кращим світовим аналогам [2].

Сутність методу ІХП полягає в електрохімічному концентруванні на індикаторному електроді елементів, що містяться в розчині, і наступному електророзчиненні їх у вольтамперостатичному режимі при заданому опорі ланцюга, що регулює швидкість процесу в реакціях:



де  $n$  – валентність металу (електродного процесу)

Основними аналітичними функціями методу є час інверсії або перехідний час окислення металу ( $\tau_i$ ), який при постійних умовах електролітичного концентрування і електроокиснення пропорційний концентрації металу в розчині  $C_{Me^{n+}}$ , а також потенціал інверсії – якісна характеристика металу, що визначається у дослідях. Головне критеріальне рівняння ІХП має вигляд:

$$\tau_i = \frac{nFDSRC_{Me^{n+}}}{\varphi_i \delta} \tau_k \quad (1)$$

$\tau_k$  – час електролітичного концентрування;  $F$  – число Фарадея;  $D$  – коефіцієнт дифузії та концентрація йонів  $Me^{n+}$  у розчині;  $S, R$  – поверхня індикаторного електроду та заданий опір у ланцюгу окислення;  $\varphi_i$  – потенціал інверсії;  $\delta$  – товщина подвійного електричного шару;

Оскільки

$$\frac{nFDSR}{\varphi_i \delta} = const = K \quad (2)$$

$$\tau_i = KC_{Me^{n+}} \tau_k \quad (3)$$

Із наведеного критеріального рівняння методу ІХП видно, що основними електрохімічними параметрами, які визначають чутливість вимірювань є  $R$  і  $\tau_k$ . На відміну від інших електрохімічних прийомів, метод ІХП за рахунок великих значень  $R$  (20–150 кОм) має високу захищеність від випадкових перешкод, практично не чутливий до ємнісних струмів, що дозволяє використовувати широкий асортимент індикаторних електродів (Еі). Як порівняльні електроди (Еп) найбільш широко використовуються каломельні та хлорсрібні, опір яких набагато менший  $R$ . Метод ІХП не потребує трьохелектродної електрохімічної комірки, оскільки в циклі концентрування Еп виконує роль допоміжного електроду, а в циклі електрохімічної інверсії він є порівняльним електродом.

Оскільки моделювання природних систем пов'язано з великими труднощами, а в деяких випадках і взагалі неможливо, для більш об'єктивної інформації про вміст ВМ у таких системах пропонується використовувати метод добавок.

Результати аналізу розраховуються за рівнянням

$$C_{Me^{n+}} = K_n \frac{\tau_x \cdot m}{\tau_{x+m} - \tau_x} \quad (4)$$

$\tau_x$  – час інверсії до внесення добавки;  $\tau_{x+m}$  – час інверсії після добавки;  $m$  – маса добавки;  $K_n$  – коефіцієнт перерахунку вмісту ВМ у традиційній розмірності (вводиться у програму).

На відміну від відомих в аналітичній практиці аналогів прилад М-ХА1000-5, що створено ТОВ «Міріада» спільно з Міжнародним ННЦ інформаційних технологій та систем, має низку переваг:

- підготовка проби виконується згідно з нормативними стандартами для кожного виду об'єктів, але кількість попередніх операцій порівняно з іншими методами мінімізована;
- перехідний час електрохімічної інверсії металів знаходиться в обернено пропорційній залежності від величини електрорушійної сили при заданому потенціалі, що підвищує чутливість ІХП вимірювань у 3-5 разів;
- у разі необхідності одержання статистично достовірної інформації програмується певна кількість повторних вимірювань, що виконуються в автоматичному режимі, з розрахунком середнього значення та відхилення (абсолютного в секундах і відносного в %) кожного виміру від середнього;
- реалізована можливість реверсійної поляризації індикаторного електрода, що дає можливість аналізувати електропозитивні метали (Hg, Ag, Au), концентрування яких здійснюється при від'ємних значеннях потенціалу індикаторного електрода, а окислення - при позитивних [3];
- повністю автоматизовано операцію врахування показників фонових розчинів, як холостий дослід, що дозволяє значно скоротити час на його вимірювання.
- хронопотенціограми можна вивчати як на екрані дисплею, так і в розрахунковому варіанті, оскільки вони можуть бути роздруковані за допомогою принтера або занесені в банк даних, що формується в пам'яті ПЕОМ;
- чутливість методу – до 0.0005 мкг/см<sup>3</sup>.

Аналізатор М-ХА1000-5 пройшов державні випробування, затверджений як типовий і занесений до реєстру України за № У 437-95, дозволений до серійного виробництва та реалізації (протокол №5 від 21.06.95р. на засіданні науково-технічної комісії з метрології Держстандарту України).

В представленій роботі наведені результати перевірки теоретичних положень[4, 5] ІХП із заданим опором в окислювальному ланцюгу і дана оцінка використання їх для визначення концентрацій ртуті, срібла та золота у водних розчинах.

Використовували графітові електроди (спектральний графіт) із геометричною поверхнею 0.28см<sup>2</sup>, виготовлені за відомою методикою [4]. Бокову поверхню електрода покривали епоксидною смолою, торець шліфували дрібним наждаком, полірували фільтрувальним папером та калькою. Як допоміжні та порівняльні електроди використовували хлоросрібні електроди, заповнені 2М НСІ.

Фонові електроліти готували на бідистильованій воді із розчинів НСІ і NH<sub>4</sub>ОН, а також KSCN (х. ч.). Для приготування стандартних розчинів використовували нітрати ртуті (II) та аргентуму х. ч., золото 99.99 розчиняли в царській воді.

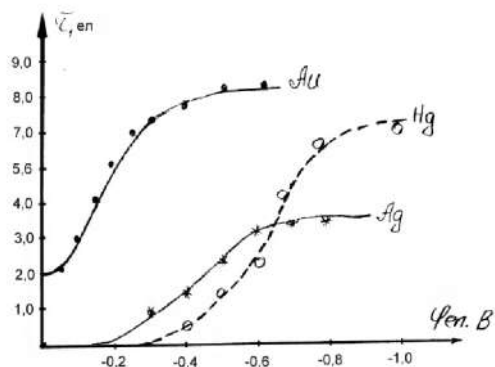


Рис. 1. Залежність часу електролізу металів від потенціалу концентрування  $\phi_{con}$

Оптимальні потенціали електролітичного концентрування металів вибрані на основі аналізу кривих перехідний час ( $\tau_{el}$ ) – потенціал електролізу ( $\phi_{el}$ ), одержаних в стабілізованих умовах інверсії (рис 1). З урахуванням складу фонових електролітів метали відновлювалися із комплексних йонів  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[AuCl_4]^-$ , тому для кожного з них спостерігалася загальна тенденція зміщення потенціалів максимальних струмів у негативний бік у порівнянні з некомплексуючими фонами. В послідовних дослідженнях потенціали електролізу залишалися постійними.

Аналіз рис. 1 свідчить, що оптимальними потенціалами електролізу для вивчених металів є: для Hg (II) - -0.9 В; Ag(I) - -0.6 В; Au (III) - -0.4 В.

Для перевірки дійсності основного критеріального рівняння хронопотенціометрії (1), проведені вимірювання часу інверсії залежно від концентрації  $C_{Me^{n+}}$  у розчині. Результати цих досліджень наведені на рис. 2. Видно, що експериментальні точки відповідають лінійній залежності між часом інверсії та концентрацією йонів  $C_{Me^{n+}}$  у розчині і таким чином підтверджують справедливості теоретичної моделі ІХП.

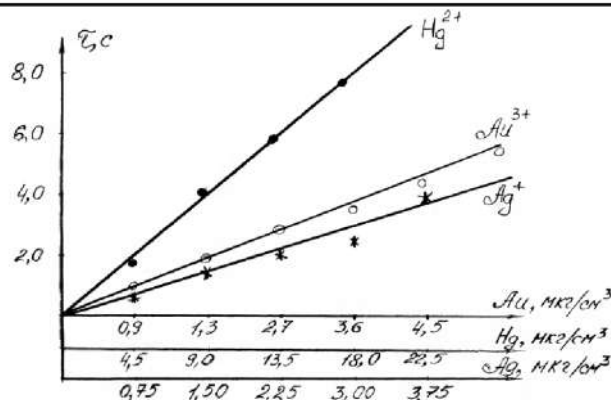


Рис. 2. Залежність перехідного часу інверсії металів від концентрації їх іонів у розчині

Основними факторами, що здатні впливати на чутливість визначення ртуті, срібла та золота, є час концентрування металів, опір в ланцюгу розчинення та електрорушійна сила (ЕРС) розчинення, в межах якої відбувається процес інверсії. Різні значення ЕРС створювали шляхом відповідної поляризації індикаторного електрода (Еі) в циклі розчинення.

$$ЕРС = \varphi_{инв} - \varphi_{Еі} \quad (6)$$

Збільшення опору в ланцюзі інверсії та часу електролітичного концентрування металів призводить до зростання перехідного часу розчинення металів – основної аналітичної функції методу ІХП (Рис. 3-4).

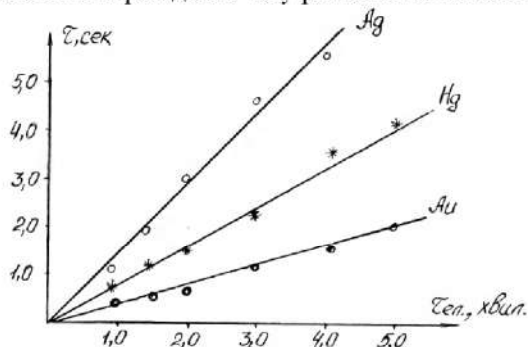


Рис. 3. Залежність перехідного часу інверсії металів від часу електролітичного концентрування

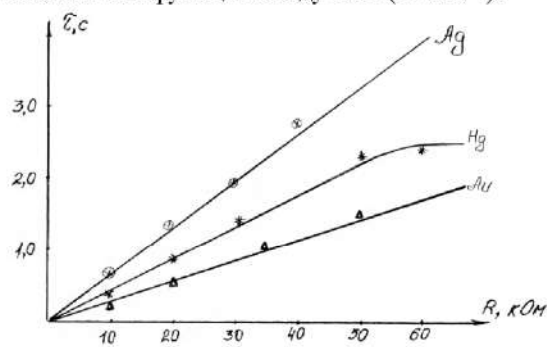


Рис. 4. Залежність перехідного часу інверсії металів від опору окислювального ланцюга

Результати аналізу рис. 3 та рис. 4 дають можливість вибрати оптимальні режими проведення вимірювань методом ІХП. Абсолютна похибка вимірювання розраховується для кожного діапазону вимірювання концентрацій.

#### Визначення вмісту золота у відходах мікросхем

Інтенсивний розвиток мікроелектронної техніки потребує швидких і надійних методів визначення електропозитивних металів і, перш за все, золота в композиціях для мікросхем та їх відходах. Відомі вагові і колориметричні методики визначення золота не відрізняються високою точністю внаслідок великої кількості операцій [5]. Вони трудомісткі і потребують багато часу для виконання аналізу. В зв'язку з цим на підставі проведених досліджень була розроблена ІХП-методика визначення золота у відходах мікросхем за допомогою програмно-комп'ютерного приладу М-ХА1000-5.

Для експерименту були вибрані два зразки різних мікросхем, що відрізнялися вмістом золота. Результати аналізу наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

#### Вміст золота у відходах мікросхем

Зразок	Середньо-арифметичне значення вмісту золота %	Коефіцієнт варіації %	Довірний інтервал	Імовірна похибка %
1	5.02	6.71	5.02±0.31	6.10
2	2.11	10.64	2.1±0.20	9.65

Поряд з необхідною чутливістю ( $0.03\text{мкг/см}^3$ ) розроблена методика селективна, оскільки в інтервалі позитивних значень потенціалів, в якому відбувається електророзчинення золота, з металів можуть окиснюватися тільки паладій і платина.

**РЕЗЮМЕ**

Досліджені процеси електрохімічної інверсії електропозитивних металів (ртуть, срібло, золото) за допомогою програмно-комп'ютерного приладу М-ХА1000-5 на імпрегнованих графітових електродах. Проведена кореляція між основними теоретичними положеннями методу інверсійної хронопотенціометрії і програмними параметрами інверсії золота, срібла і ртуті. Розроблено методику визначення золота у відходах мікросхем.

**РЕЗЮМЕ**

Исследован процесс электрохимической инверсии электроположительных металлов (ртуть, серебро, золото) с помощью программно-компьютерного прибора М-ХА1000-5 на импрегнированных графитовых электродах. Проведена корреляция между основными теоретическими положениями метода инверсионной хронопотенциометрии и программными параметрами инверсии золота, серебра и ртути. Разработана методика определения золота в отходах микросхем.

**SUMMARY**

Process of electrochemical inversion for electropositive metals (mercury, silver, gold) with the using of program-computered device of M-ХА1000-5 on filled graphite electrodes was investigated. Correlation between the basic theoretical positions of inversion chronopotentiometric method and program parameters of inversion of gold, silver and mercury was submitted. The method of gold determination in waste products of microcircuits was developed.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Карнаухов О. І. Теорія інверсійної хронопотенціометрії із заданим опором ланцюга / О. І. Карнаухов, В. М. Галімова, К. Р. Галімов // Науковий вісник НАУ. – 2000. – №32. – С 204-209.
2. Пньов В. В. Теорія вольтамперометрії із заданим опором ланцюга / В. В. Пньов, О. І. Карнаухов // Укр. хім. журнал. – 1977. - №5. – С 483–487.
3. Карнаухов А. И. Инверсионно – хронопотенциометрическое определение электроположительных металлов / А. И. Карнаухов, Б. В. Йосипчук, С. В. Кавецкий // Укр. хим. журнал. – 1990. – №12. – С. 1287–1291
4. Elving P. I. The Graphite electrode in improved technique for voltammetry and chronopotentiometry / P. I. Elving, D. L. Smith // *Analyt. chem.* – 1960. – Vol. 32 – С. 1848–1850.
5. 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. – 240с.

*Поступило до редакції 11.12.2009 р.*

**В. Я. Коваль, Г. І. Каричковська**  
**Уманський національний університет садівництва**

УДК 546.35:536.495

## УТВОРЕННЯ НЕРОЗЧИННОГО ПОЛІФОСФАТУ КАЛІЮ ПРИ НАГРІВАННІ ДО 225°C ТА ДОДАВАННІ СЕЧОВИНИ

При вивченні конденсованих фосфатів важливе місце відводиться поліфосфату калію  $(\text{KPO}_3)_n$ . Методи одержання поліфосфатів базуються на нагріванні  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  при високій температурі. Процес конденсації  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  досить складний і швидкість його зростає з підвищенням температури. Він починається при 166°C з утворенням дифосфату калію, при підвищенні температури до 200°C утворюються трифосфати, тетрафосфати та інші високомолекулярні поліфосфати. За даними різних авторів початок процесу дегідратації проходить при різних температурах. Нашими дослідженнями встановлено, що при 200°C  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  перетворюється на  $(\text{KPO}_3)_n$ . Протягом 2.5 год. утворюється 2.5%, а за 75 год. – 34% нерозчинного у воді поліфосфату калію. Склад продуктів поліконденсації залежить від температури і часу нагрівання. Термографічні дослідження підтвердили, що утворення поліфосфату калію починається при 200°C з утворенням  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  як проміжного продукту. В температурному інтервалі 225-250°C проходить плавлення кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , що приводить до зменшення поверхні і утворення щільної плівки, яка сповільнює процес виділення води і утворення поліфосфатів.

Важливе значення у дослідженні процесу конденсації  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  має виявлення впливу різних добавок на його термічну дегідратацію. Досліджено вплив  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  на термічну дегідратацію  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [1].