

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.А.НАВОИ**

С.Д. АРОНБАЕВ

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

**Методические указания к выполнению лабораторных работ по
электрохимическим методам анализа для магистров
по направлению обучения 5A140501 – Химия**

Печатается по решению
учебно-методического отдела
Самаркандского государственного
университета им. А.Навои

Протокол № 7
от « 31 » марья 2015 г.

Самарканд – 2015

УДК 543.25.
ББК 224.4
ББК 543.25
А 845

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. Методические указания к выполнению лабораторных работ по электрохимическим методам анализа для магистров по направлению обучения 5А140501 – Химия

Самарканд, Изд-во СамГУ, 2015. – 42 с.

Настоящее издание содержит краткие теоретические сведения и методические указания по инверсионной вольтамперометрии и включает четыре взаимосвязанные лабораторные работы по определению ионов тяжелых металлов свинца, кадмия, меди и цинка в воде и продуктах питания с использованием разработанного компьютеризированного вольтамперометрического комплекса.

Методические указания предназначены для магистров по направлению обучения 5А140501 – Химия, и могут быть полезными для широкого круга аналитиков, использующих в своей практике электрохимические методы анализа.

Ответственный редактор профессор, доктор технических наук А.М. Насимов.
Составитель: Аронбаев Сергей Дмитриевич

Рецензенты:

Профессор СамГУ, доктор химических наук Э.А. Абдурахманов

Начальник «Западной Лаборатории» НПЦ «Геология драгоценных металлов и урана»
Навоийского ГМК Л.Б. Базайкина

Содержание

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	5
1.1. Основы электрохимических инверсионных методов	6
1.2. Реакции, используемые для электролитического накопления	8
1.3. Типы рабочих электродов	10
II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	13
2.1. Техника безопасности выполнения лабораторной работы	13
2.2.Лабораторная работа №1. Изготовление пленочного ртутно-графитового электрода.	13
2.3.Лабораторная работа №2. Ознакомление с компьютеризированным вольтамперометрическим комплексом.	14
III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ, НАПИТКАХ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ	26
3.1. Краткая характеристика тяжелых металлов (свинец, кадмий, цинк, медь)	26
3.2.Лабораторная работа №3. Определение ионов тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии.	29
3.3.Лабораторная работа №4. Определение ионов тяжелых металлов в продуктах питания методом инверсионной вольтамперометрии	32
3.3.1. Способ сухой минерализации	32
3.3.2. Способ сухой минерализации	33
3.3.3.Выполнение измерений	33
4. Обработка результатов	
IV.СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА	
V. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ	36
ЛИТЕРАТУРА	37
ПРИЛОЖЕНИЕ	39
1. Методика приготовления контрольных растворов	39
2. Методика приготовления фоновго раствора	39
3. Методика приготовления нитрата ртути (II)	39
4. Характерные неисправности и методы их устранения	40

ВВЕДЕНИЕ

Инверсионная вольтамперометрия – современный высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биологических, медицинских, фармацевтических и других объектов. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии чаще всего решают проблему определения следов тяжелых металлов в водах и биологических материалах. Так, например, вольтамперометрические методики одновременного определения Cu, Cd и Pb, а также Zn и Pb или Tl в питьевой воде включены в ряд отечественных и международных стандартов. Важным достоинством вольтамперометрии является возможность идентифицировать формы нахождения ионов металлов в водах. Это позволяет оценивать качество воды, так как разные химические формы существования металлов обладают разной степенью токсичности. Из органических веществ можно определять соединения, обладающие группами, способными к восстановлению. Для ряда элементов метод конкурентоспособен со многими спектральными методами, включая атомно-абсорбционную спектрофотометрию.

Инверсионная вольтамперометрия является одним из вариантов электрохимических методов анализа, основанных на предварительном концентрировании определяемого компонента. Предварительное концентрирование осуществляется за счет перевода определяемого компонента из большого объема раствора с малой концентрацией на поверхность или в малый объем электрода. Перевод определяемого компонента из раствора на поверхность или в объем электрода может быть осуществлен за счет протекания соответствующей электрохимической реакции или за счет процесса адсорбции. После накопления на поверхности или в объеме электрода определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению (восстановлению или окислению), причем этот процесс можно проводить в разных режимах.

Существенными преимуществами инверсионных электрохимических методов (ИЭАМ) перед другими методами определения следовых количеств неорганических и органических веществ в растворах являются:

- возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;
- возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов.
- низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10^{-9} - 10^{-10} М;

- высокая селективность ИЭАМ и хорошие метрологические характеристики методик на их основе;
- легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;
- относительная простота и сравнительная дешевизна приборов для ИЭАМ.

Все перечисленные достоинства ИЭАМ, делают метод инверсионной вольтамперометрии с использованием твердых индикаторных электродов весьма привлекательным для широкого круга исследователей и аналитиков-практиков.

Задачей настоящих методических рекомендаций является практическое освоение студентами-химиками метода инверсионной вольтамперометрии и его применения в анализе объектов окружающей среды, продуктов питания, напитков, предметов гигиены и быта, т.е. той сферы, которая составляет безопасность жизнедеятельности человека.

В данной работе приводятся краткие теоретические сведения об основах электрохимических инверсионных методов и лабораторные работы по определению ионов тяжелых металлов (цинк, кадмий, свинец, медь) в воде и продуктах питания инверсионным вольтамперометрическим методом с использованием компьютеризированного аналитического комплекса, созданного сотрудниками кафедры и неоднократно экспонирующегося на Республиканских и областных инновационных ярмарках. Описания работ включают вопросы для самопроверки.

Методические указания предназначены для магистров по направлению обучения 5А140001 – Химия, и могут быть полезными для широкого круга аналитиков, использующих в своей практике электрохимические методы анализа.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Основы электрохимических инверсионных методов

Электролитическое накопление вещества из разбавленного раствора в большинстве случаев проводится при постоянном потенциале, который выбирается таким образом, чтобы требуемая электродная реакция протекала с достаточной скоростью. Раствор во время электролиза перемешивается, чтобы осуществлялся постоянный перенос деполяризатора из раствора. Для стационарных электродов по истечении определенного времени перемешивание прекращается и раствор успокаивается. За этот период поток вещества к электроду уменьшается, и соответственно величина электролитического тока также быстро падает до величины стационарного диффузионного тока. После *стадии успокоения* проводится растворение выделенного вещества. При исследовании зависимости тока от электродного потенциала, меняющегося линейно со временем, результирующая поляризационная кривая имеет вид пика, положение которого (потенциал полупика $\varphi_{1/2}$ характеризует данное вещество (по аналогии с $\varphi_{1/2}$ — характеристической величиной в классической полярографии), а его высота (или площадь) пропорциональна концентрации вещества в растворе при поддержании постоянных условий предэлектролиза.

То есть весь процесс разбивается на три стадии: накопления, успокоения и растворения. Схематично эти процессы отображены в таблице 1.

Таблица 1.

Стадии инверсионных методов анализа

	Стадия		
	накопления	успокоения	растворение
Наложённый потенциал	$\varphi_{el} = const$	$\varphi_{el} = const$	$\varphi = f(t)$
Длительность	τ	$t_{развертки}$	-
Ток	Поток деполяризатора	$I_{el} \rightarrow I_L$	$I_s = f(\varphi)$

Где I_{el} – электролитический ток; I_L – предельный ток; I_s – ток электролитического растворения.

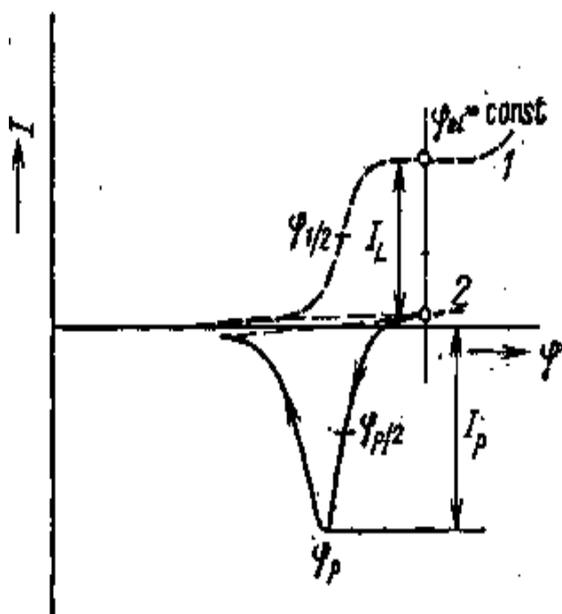


Рис.1. Принцип электрохимического инверсионного определения.
1 – стадия накопления; 2 – стадия растворения

Вольтамперные инверсионные методы называют катодными или анодными в зависимости от характера инверсионного процесса (восстановления или окисления соответственно). Вообще в инверсионной вольтамперометрии нашли применение две методики работы. Согласно одной из них необходимо полное электролитическое выделение вещества из раствора и контроль тока в течение всего времени, необходимого для полного растворения осажденного вещества. В благоприятных условиях методика позволяет получать правильные и очень хорошо воспроизводимые результаты, хотя длительность определения, особенно при больших объемах раствора, является ее недостатком.

При работе с очень малыми объемами образца она все же удобна, так как деполяризатор выделяется из раствора за весьма небольшой промежуток времени.

В настоящее время чаще используется другая методика: накопление проводится в течение определенного времени при воспроизводимых условиях. В этом случае количество осаждаемого на электроде вещества является воспроизводимой долей общего количества вещества в исходном растворе. Методика требует сохранения постоянной скорости переноса вещества к электроду и удобна в тех случаях, если можно подобрать условия предварительного электролиза, чтобы осаждаемая доля составляла только 2—3% от общего количества вещества.

Высота пика растворения обычно зависит от следующих факторов:

а) количества вещества, осажденного на электроде, которое является функцией его концентрации в растворе, потенциала накопления, продолжительности накопления, скорости потока вещества из объема раствора к электроду (т. е. интенсивности перемешивания или скорости вращения электрода), площади активной поверхности электрода, состава раствора, температуры и электрохимических свойств системы;

б) условий процесса растворения, особенно от скорости поляризации, площади активной поверхности электрода, скорости отвода продуктов от электрода.

Если суммарный электродный процесс включает и химическую реакцию, то на высоту пика оказывают влияние скорость этой реакции, характер продуктов реакции, растворимость образующихся соединений и т. п.

1.2. Реакции, используемые для электролитического накопления

Для накопления вещества могут быть использованы различные электрохимические и химические реакции, например:

1. Восстановление катионов до соответствующего металла, образование амальгамы или малорастворимого соединения, адсорбция. Для определения веществ различных классов существуют определенные типы реакций и в соответствии с природой образующегося осадка подбираются остальные условия, и, прежде всего рабочий электрод. Чаще всего используются перечисленные ниже типы реакций.

2. Металлы, способные образовывать достаточно концентрированные амальгамы, могут быть сконцентрированы на стационарном ртутном электроде. Металл, образовавшийся из ионов при их электровосстановлении, растворяется в ртутном электроде; затем он анодно растворяется из амальгамы; регистрируется анодный ток.

3. Ионы металла могут быть восстановлены до металла и накоплены на подходящем инертном электроде (благородный металл, графит) в виде пленки. Этот процесс наиболее часто используется для определения ртути, благородных металлов и металлов, не образующих амальгам. Определяемое вещество можно сконцентрировать на электроде в виде малорастворимого соединения. По способу образования последнего реакции подразделяют еще на два типа:

а) Малорастворимое соединение образуется при взаимодействии с ионами материала электрода. Такое соединение концентрируется на электроде при потенциале, соответствующем окислению электродного материала, затем регистрируется катодное растворение пленки (например, определение хлорид-иона на ртутном, или серебряном электроде). Подобные реакции можно использовать для косвенного определения некоторых металлов. Косвенное определение серебра или золота с применением стационарного электрода можно проводить в растворе, содержащем сульфид-ион. После добавления ионов серебра или золота регистрируемый первоначальный пик, соответствующий катодному растворению сульфида, уменьшается, так как часть сульфид-иона осаждается в виде малорастворимого сульфида серебра или золота.

б) Малорастворимое соединение образуется в виде пленки на электроде при взаимодействии с некоторыми компонентами основного электролита или с реагентом,

добавляемым в раствор. Во время электродной реакции ионы определяемого вещества восстанавливаются или окисляются до степени окисления, в которой они участвуют в химической реакции, приводящей к образованию осадка. Таким образом, в химической реакции с реагентом принимают участие только ионы, полученные в результате электродной реакции; кроме того, образование осадка должно происходить быстрее, чем перенос продукта электродной реакции от электрода в объем раствора. Только при этих условиях количество образовавшегося осадка пропорционально концентрации вещества в растворе. Самым простым примером применения этой реакции является определение некоторых элементов, образующих малорастворимые оксиды, например определение марганца или свинца после окисления ионов Mn^{2+} и Pb^{2+} до MnO_2 и PbO_2 .

4. Для предварительного концентрирования некоторых ионов можно использовать поверхностно-активные вещества. Эти вещества могут адсорбироваться на поверхности электрода и реагировать с определяемым ионом с образованием комплекса (тип 4а), или комплекс иона с поверхностным веществом образуется в растворе и затем адсорбируется на поверхности электрода (тип 4б). Электродная реакция при растворении сводится к восстановлению или окислению адсорбированного на электроде комплекса. Важно, что при этом типе реакций можно достичь накопления даже в отсутствие электролитического тока, хотя количество адсорбированного вещества часто зависит от наложенного на электрод потенциала.

Кроме этих четырех основных типов описаны различные косвенные определения, основанные, например, на вытеснении электроактивного металла из его комплекса электронеактивным металлом или на реакциях осаждения (примеры приведены при рассмотрении третьего способа).

Экстракция адсорбированного на поверхности электрода вещества в малый объем растворителя.

Концентрирование на ионообменной мембране, размещенной непосредственно на поверхности электрода.

В табл. 2 кратко приведены рассмотренные выше реакции. Уравнения представляют собой только схемы процессов.

Предел обнаружения инверсионных методов можно улучшить при использовании каталитических реакций. В этом случае соединение, электродная реакция которого катализируется накопленным веществом, находится в растворе, и его каталитический ток измеряется в стадии растворения .

Реакции, используемые в методе инверсионной вольтамперометрии

Тип реакции	Вещество в растворе	ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ НАКОПЛЕНИЕ	РАСТВОРЕНИЕ
1	M^{n+}	$M^{n+} + ne \xrightarrow{E} M(Hg)$	$M(Hg) \xrightarrow{E} M^{n+} + ne$
2	M^{n+}	$M^{n+} + ne \xrightarrow{E} M$	$M \xrightarrow{E} M^{n+} + ne$
3а	A^{n-}	$\left. \begin{array}{l} nM_{el} \xrightarrow{E} nM_{el}^+ + ne \\ A^{n-} + nM_{el}^+ \xrightarrow{E} M_n A \end{array} \right\}$	$M_n A + ne \xrightarrow{E} nM_{el} + A^{n-}$
3б	M^{n+}	$\left. \begin{array}{l} M^{n+} \xrightarrow{E} M^{(n+m)+} + me \\ M^{(n+m)+} + (n+m)A^- \xrightarrow{C} MA_{(n+m)} \end{array} \right\}$	$MA_{(n+m)} + me \xrightarrow{E} M^{n+} + (n+m)A^{n-}$
4а	M^{n+}	$\left. \begin{array}{l} R^* \xrightarrow{A} R_{ads}^* \\ R_{ads}^* + M^{n+} \xrightarrow{C} (RM^{n+}_{ads}) \end{array} \right\}$	$(MR)_{ads} + ne \xrightarrow{E} R_{ads}^* + M$
4б	M^{n+}	$\left. \begin{array}{l} M^{n+} + nHR \xrightarrow{C} (MR_n)^* + nH^+ \\ (MR_n)^* \xrightarrow{A} (MR_n)_{ads} \end{array} \right\}$	$(MR_n)_{ads} \xrightarrow{E} MR_n^{m+} + me$
5	M^{n+}	$M^{n+} + nA^- \xrightarrow{Ex} (M^{n+}, nA^-)_{org}$	$(M^{n+}, nA^-)_{org} \xrightarrow{E} M + nA^- + ne$
5а	A^{n-}	$\left. \begin{array}{l} A^{n-} \xrightarrow{E} A + ne \\ A_{\omega} \xrightarrow{Ex} A_{org} \end{array} \right\}$	$A_{org} + ne \xrightarrow{E} A^{n-}$
6	M^{n+}	$M_{\omega}^{n+} \xrightarrow{I} M_{ion}^{n+}$	$M_{ion}^{n+} + ne \xrightarrow{E} M$

* M_{el} - материал электрода; А – адсорбция; * - поверхностно-активные вещества; E – электродная реакция; Ex – экстракция; C – химическая реакция; I – ионный обмен; индексы: ω - водный; org – органический; ads – адсорбированный; ion – сорбированный на ионообменнике.

1.3. Типы рабочих электродов

Для понижения предела обнаружения, улучшения правильности и воспроизводимости большое значение имеет выбор рабочего электрода. Используемые электроды можно разделить на две группы: ртутные и твердые.

Самым простым, наиболее часто употребляемым типом ртутного электрода является стационарный ртутный капельный электрод. Такой электрод состоит из капилляра,

соединенного с резервуаром, ртутная капля выдавливается из капилляра и стабилизируется у его устья. В самых распространенных устройствах капилляр вертикален и капля «подвешена» на ртутном столбике. Капилляр можно также изогнуть устьем вверх («лежащая» капля); такая конструкция дает определенные преимущества, так как улучшается стабильность капли и появляется возможность использовать капилляры с меньшим внутренним диаметром, что предотвращает обратную диффузию металла в капилляр. Кроме нестабильности капли в обратной диффузии, существенным недостатком таких стационарных ртутных электродов является проникновение раствора внутрь капилляра.

Как правило, в стационарном ртутном капельном электроде ртутная капля либо механически «подвешивается», либо осаждается электролитически на небольшом контакте из инертного металла (серебра, платины или золота). Вся поверхность контакта должна быть покрыта ртутью, а материал контакта должен иметь минимальную растворимость в ртути. При конкретных определениях все же необходимо учитывать возможность образования интерметаллических соединений определяемого вещества, с материалом контакта, особенно при использовании контакта из золота.

Воспроизводимость результатов при работе со стационарными ртутными электродами зависит от воспроизводимости размера капли (или воспроизводимости массы ртути на твердой подложке). На практике не сложно достигнуть воспроизводимости, поэтому работать с ртутными электродами обычно очень удобно. Если образуется жидкая амальгама, то можно предположить, что осажденное вещество имеет одинаковую активность во всем объеме электрода. При анализе большинства смесей металлы, находящиеся в сравнимых концентрациях, не оказывают взаимного влияния друг на друга. Высокое перенапряжение выделения водорода позволяет определять металлы, дающие волны восстановления при весьма отрицательных потенциалах. В нейтральных растворах рабочая область потенциалов находится в интервале от $-2,5$ до $+0,2$ В.

Твердые электроды из платины, серебра, золота или графита используются при работе в области положительных потенциалов, где наблюдается растворение ртути.

При изготовлении электродов обычные графитовые материалы необходимо импрегнировать соответствующим способом (чтобы не происходило проникновения раствора в поры) или использовать угольные пасты. Пиролитический графит и стеклоуглерод не требуют импрегнирования.

При электролизе с твердыми электродами пленка образуется на поверхности электрода; это приводит к возникновению более сложной ситуации, чем в случае амальгамных электродов. Образование и растворение поверхностных пленок подчиняется более сложным зависимостям; на них оказывают влияние, например, структура и

поверхностная энергия электрода, поверхностные каталитические явления, структура образовавшегося осадка. При анализе смесей часто наблюдаются взаимные помехи, и практически достигаемые пределы обнаружения часто гораздо выше, чем с применением ртутных электродов. Для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы площадь активной поверхности электрода была постоянна и воспроизводимо обновлялась. Эта проблема решается специфично для каждого случая. Поверхностный слой оксидов на металлических электродах, например платиновом, может оказывать значительное влияние на электродную реакцию. Этот эффект следует изучить прежде, чем приступить к собственно определению. Несмотря на отмеченные недостатки, твердые электроды существенно расширяют возможности инверсионных методов и в настоящее время интенсивно изучаются.

Угольный пастовый электрод является особым типом твердого электрода. При соответствующей конструкции электрода можно выдавливать угольную пасту подобно тому, как выдавливается ртутная капля у стационарных ртутных электродов. Этим способом можно относительно легко обновлять активную поверхность, добиваясь достаточной воспроизводимости. Для приготовления угольной пасты используется подходящий органический растворитель или силиконовое масло. В некоторых случаях эти вещества могут, принимать участие в реакциях, которые происходят при предварительном концентрировании определяемых соединений. Например, при определении бромидов или броматов можно электролитически получить бром, который легко растворяется (и концентрируется) в растворителе, входящем в угольную пасту, но затем трудно добиться его количественного растворения из электрода.

В последнее время все чаще применяется ртутный пленочный электрод: пленка ртути электролитически осаждается на благородный металл либо на графит или углерод. При использовании таких электродов можно снизить предел обнаружения, ибо у таких электродов отношение активной поверхности к объему ртути значительно возрастает (толщина пленки часто соответствует лишь нескольким молекулярным слоям). Кроме того, увеличивается разрешающая способность, так как диффузия металла в фазе электрода весьма ограничена и пики растворения получаются значительно более узкими. Пленочные ртутные электроды могут быть вращающимися, например вращающийся дисковый электрод.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Техника безопасности выполнения лабораторной работы

2.1.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.2.3.4.021

2.1.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019

2.1.3 Запрещается включать в сеть приборы и работать на них без заземления и разрешения преподавателя.

Лабораторная работа №1.

2.2. Изготовление пленочного ртутно-графитового электрода

Цель работы: получение навыков в изготовлении индикаторных электродов для вольтамперометрических методов анализа в лабораторных условиях.

2.2.1. Необходимое оборудование и принадлежности:

Электроплитка с закрытой спиралью

Весы квадрантные ВЛКТ-500, IV класса точности

Ступка фарфоровая с пестиком

Сито с ячейками размером 0,3 мм

Наждачная бумага «нулевка»

Тигель фарфоровый или стаканчик фарфоровый на 20-25 мл

Проволока медная диаметром 0,5-0,8 мм

Парафин медицинский, очищенный

Электроды углеграфитовые марки СУ для спектрального анализа

Шприц медицинский емкостью 5 мл

Трубочка полиэтиленовая с внутренним диаметром 3-4 мм.

2.2.2. Выполнение работы

Тонкоперетертый порошок из спектрального угольного электрода просеивают через сито с диаметром ячеек 0,3 мм. Порошок смешать с расплавленным в фарфоровом тигле парафином при постоянном перемешивании в соотношениях 50 : 50 .

Тщательно перемешанную однородную массу с помощью медицинского шприца всосать в полиэтиленовую трубочку диаметром ~ 3 мм и длиной 100 мм, так чтобы не образовывались воздушные пробки. Заполненные трубочки погрузить в стакан с горячей водой для равномерного охлаждения.

Электрический контакт осуществляется с помощью медной проволоки диаметром 0,5 мм, предварительно очищенной от лакового покрытия нагреванием и погружением в концентрированную азотную кислоту. В некоторых случаях рекомендуется произвести лужение медного контакта. Нагретый конец проволочного контакта погрузить на 15-20 мм в затвердевающую смесь графит-парафин, находящуюся в полиэтиленовой трубочке-заготовке. После застывания смеси необходимо убедиться в плотности прилегания медного контакта. Заготовки обрезать и выбирать наиболее гладкий однородный участок, не содержащий включения воздуха. Обрезанный торец зачистить сначала на наждачной бумаге «нулевка», затем на бумажном фильтре до зеркального блеска. Подготовленные таким образом электроды оставить до «созревания» на 3- 5 суток.

Электрод поместить в измерительную ячейку объемом ~ 25 мл с фоновым электролитом 0,2 н. HCl, содержащим 0,2 мл 10^{-4} М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и осуществить накопление ртути при - 0,2 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в течение 5 минут. Время от времени производить развертку потенциала в диапазоне -1,2 В - + 0,3 В. Электрод считается подготовленным, если он дает отклик на ионы ртути в диапазоне, соответствующему растворению ртути с угольно-графитовой подложки $-0,05 \div + 0,2$ В. При этом учитывается форма и воспроизводимость анодного пика.

Лабораторная работа №2.

Ознакомление с компьютеризированным вольтамперометрическим комплексом

Цель работы: получение навыков работы на компьютеризированном вольтамперометрическом комплексе для инверсионной вольтамперометрии.

Оборудование: Компьютеризированный вольтамперометрический комплекс на базе универсального полярографа ПУ-1, в составе которого имеются:

1. Датчик ПУ с трехэлектродной стеклянной ячейкой
2. Полярограф ПУ-1 (база)
3. Персональный компьютер с мультимедийной картой с операционной системой Windows и установленной программой PowerGraph 2.0.

Выполнение работы

Компьютеризированный вольтамперметрический комплекс разработан и создан в научно-экспериментальной лаборатории «Экологические системы и приборы» кафедры органической и неорганической химии Самаркандского государственного университета им А.Навои и неоднократно экспонировался на Республиканских и областных инновационных ярмарках. Это сложное многофункциональное аналитическое оборудование, предназначенное для выполнения электрохимического анализа. Комплекс создан на базе универсального полярографа ПУ-1 путем его модернизации и подключения к персональному компьютеру через линейный вход 16-биттной звуковой карты, преобразующей аналоговый сигнал, поступающий от задающе-измерительного устройства (полярографа), в цифровой, отражающийся на мониторе компьютера. На рисунке 2 показан внешний вид компьютеризированного вольтамперметрического комплекса.



Рис. 2. Компьютеризированный вольтамперметрический комплекс.

Чтобы прибор заработал, на полярографе и компьютере необходимо установить соответствующую программу, что является наиболее сложной операцией. Но

предварительно необходимо ознакомиться с техническими характеристиками и руководством по эксплуатации прибора.

2.2.3. Органы управления и функциональные кнопки полярографа

На рисунке 3 приведена передняя панель полярографа

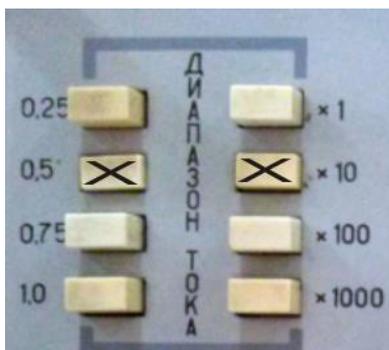


Рис.3. Изображение передней панели полярографа ПУ-1

Убедитесь, что красная кнопка «Сеть» на передней панели задающе-измерительного блока полярографа находится в отжатом состоянии. Подключите вилку прибора к розетке переменного тока ~ 220 В и 50 Гц. Нажмите красную кнопку «Сеть». На табло появятся цифры. Еще раз нажмите и отожмите кнопку сеть. Цифры на табло погаснут. Ознакомимся с функциональными кнопками и их назначением.

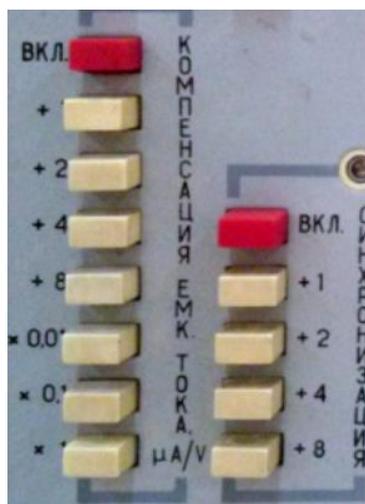
Функциональные кнопки и их назначение

Кнопочный переключатель “ДИАПАЗОН ТОКА” (слева – сверху на панели находятся два ряда кнопок) предназначен для установки чувствительности полярографа.



Максимальная чувствительность полярографа на диапазоне $0,25 \times 1$; на других диапазонах соответственно меньше. Наименьшая чувствительность составит $1,0 \times 1000$.

Кнопочные переключатели “компенсация емк. тока “ $\mu\text{A}/\text{V}$ ” и “СИНХРОНИЗАЦИЯ” должны быть всегда отжаты.



Кнопочный переключатель “ИМИТАТОР ДАТЧИКА” состоит из 4 кнопок и предназначен для включения или отключения датчика ДП.



Кнопки R_n и C_d всегда нажаты. Кнопки «ВЫКЛ» или «ВКЛ» производят выключение или включение ячейки. Когда нажата кнопка «ВКЛ», кнопка «ВЫКЛ» должна быть отжата. В этом случае ячейка включена и наоборот.



Кнопочный переключатель «2х эл и 3х эл и «0» – 90°» предназначен для установки 2-х или 3-х электродного режима работы электролитической ячейки. В нашем случае должна быть нажата кнопка 3х, так как мы используем 3 электрода



Кнопочный переключатель “ВИД ПОЛЯРОГРАФИИ” предназначен для установки необходимого вида полярографии.

- - постоянно – токовая полярография;
- || - переменно – токовая полярография;
- | - импульсная дифференциальная полярография;
- ~ - переменно – токовая с синусоидальным напряжением.

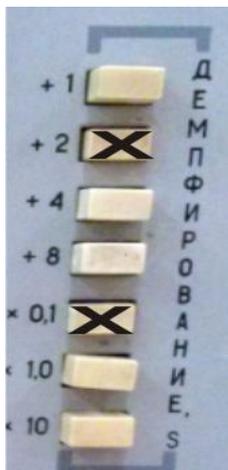
В нашем случае, для определения низких содержаний элементов мы будем пользоваться кнопкой || (нажата) .

Кнопочный переключатель «ВЫХОД НА ВОЛЬТМЕТР» предназначен для контроля за напряжением на электродах.



Кнопка Uпол - нажата, а остальные отжаты.

Кнопочный переключатель «ДЕМПФИРОВАНИЕ, S» выглядит в следующем виде: кнопки +2 и x0,1 всегда нажаты, а остальные всегда отжаты.



Кнопочный переключатель «ДИФФЕРЕНЦИР., S» всегда отключен.



Кнопочный переключатель и вращающаяся левая ручка «НАЧАЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ» предназначены для установки полярности поляризующего напряжения.



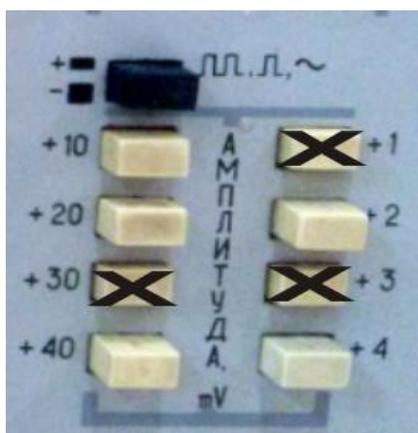
Например: барабан ставят на 0, нажимают кнопку 1 и на табло вольтметра должно высветиться – 1,000 В.

Если нажать первую черную кнопку, то в этом случае у нас поменяется полярность, а на табло будет 1,000 В, т.е. – поменяется на +.

Кнопочный переключатель и правая вращающаяся ручка «Ампл. Развертки «U» предназначены для установки амплитуды развертки, при которой происходит сброс напряжения развертки.

Например, вы устанавливаете на барабане 0,5 В, и нажимаете одну из кнопок, то развертка составит $1 + 0,5 = 1,5$ В.

Кнопочный переключатель «ПЕРЕМЕННОЕ. АМПЛИТУДА, mV» предназначен для изменения высоты пика, т.е. выполняет роль, как и «диапазон тока».



Черная кнопка отжата, кнопка +1 должна всегда быть нажата, а остальные по усмотрению. Чем больше значение на кнопке, тем больше размах пика.

Кнопочный переключатель «РАЗВЕРТКА» предназначен для установки скорости, полярности, ручного пуска, сброса и остановки развертки. На рисунке показан оптимальный режим установки кнопочного переключателя «РАЗВЕРТКА».



Кнопочный переключатель «РЕЖИМ» предназначен для установки синхронизации полярографа.



Крестиками обозначены кнопки, которые должны быть обязательно нажаты.

ВНИМАНИЕ! Необходимо нажать одновременно на две кнопки — «НАКОПЛ.» и «АВТОМАТ.». «НАКОПЛ.» - инверсионный режим с предварительным накоплением. «АВТ.» - режим автоматического периодического запуска развертки.

Кнопочный переключатель «ТАСТ – НЕПР.» предназначен для установки режима регистрации. Для нас понадобится режим непрерывной регистрации.



Кнопочный переключатель «Уст. 0. СЧЕТ» предназначен для установки нуля и пуска отсчета временных интервалов, а также запуска полярографа в режиме «АВТ»



Кнопочный переключатель «x1, x10, x100» является множителем, обеспечивающим изменение масштаба установки времени накопления.



На цифровом табло «ВРЕМЯ, S» указывается время накопления, которые вы предварительно устанавливали на кнопочном переключателе (рис.25) и на блоке установки задержки S.

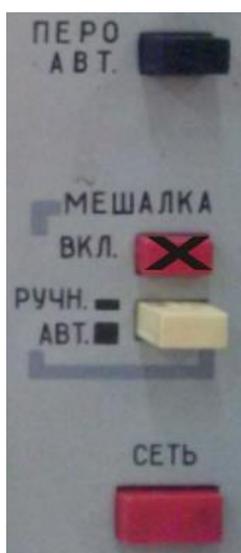
Кнопочные переключатели «ЗАДЕРЖКА, S» предназначены для установки времени накопления. Следует отметить, что значение установленного времени задержки должно состоять из целого числа секунд и десятых долей секунды, т.е. на обоих переключателях обязательно должно быть нажато по одной кнопке или установлено время на вращающихся барабанах.

Если у вас установлено на блоке цифры 2 и 1, а на множителе x10, то время составит 21 сек.

На цифровом табло « НАПРЯЖЕНИЕ U» фиксируется напряжение, подаваемое на рабочий электрод.



КНОПКИ УПРАВЛЕНИЯ ПОЛЯРОГРАФОМ



Кнопочный переключатель «**ПЕРО. АВТ.**» Предназначен для включения автоматического управления пером регистратора. Ручное управление пером осуществляется кнопкой «ПЕРО» - на регистрирующем приборе ЛКД – 4 или на ПДА – 1 и т.п. **В варианте с компьютерной регистрацией вольтамперограммы эта функция не задействована.**

Кнопочный переключатель «**МЕШАЛКА**» предназначен для управления мешалкой. При нажатой кнопке «**РУЧН. – АВТ.**», включение и выключение двигателя осуществляется нажатием или отжатием кнопки «**ВКЛ.**». При отжатой кнопке «**РУЧН. – АВТ.**» и нажатой кнопке «**ВКЛ.**» мешалка управляется автоматически только при работе в режиме «**НАКОПЛ.**» с перемешиванием.

Кнопочный переключатель «**СЕТЬ**» предназначен для включения и выключения питания измерительного блока полярографа.

Индикация включения полярографа осуществляется по свечению ламп цифрового табло «**ВРЕМЯ, S**» и цифрового табло «**НАПРЯЖЕНИЕ**».

Световой диодный индикатор «**РАЗВЁРТКА**» предназначены для индикации хода развертки. Контрольные гнезда «**КОНТРОЛЬ**», К,П,У, ⊥, служат для контроля выходных напряжений и предназначены только для ремонтного персонала.

Кнопки, помеченные **X** должны быть обязательно нажаты.

Проверьте еще раз надежность включения разъёмов, соединительных шнуров и заземление.

Проверьте, установлены ли у вас электроды на датчике ДП, работает ли электромеханическая мешалка, заправлен ли хлорсеребряный электрод – сравнения, налит ли в ячейку испытуемый раствор и т.п.

2.2.4. Запуск программы PowerGraph 2.0.

Включить компьютер и установить на него программу «электронный самописец» PowerGraph 2.0. Кликком «мыши» запустить программу. Войти в рабочее меню программы

Setup / Sampling Rate / 500 Hz. Внизу слева установить желаемую скорость «протяжки ленты». Обычно, в диапазоне 1:50 – 1:100. Выбрать подключенный к полярографу канал (синий или красный), щелкнув по нему «мышью». Установить желаемую (необходимую) чувствительность, несколько раз щелкнув мышью по значку «Θ» (Zoom) или выбранному каналу. (обычно 0,1 – 0,5 В). Нажать кнопку «Start» в правом нижнем углу монитора.

На мониторе появится движущаяся линия, а в правом верхнем окне будет отражаться потенциал базовой линии. Подбором чувствительности и «перетаскиванием» с помощью удерживания левой клавишей «мыши» по серому фону (правая зона монитора) можно выставить изображение базовой линии (и вольтамперограммы) в удобное для считывания и обработки место. В правой зоне монитора вверху будет отражаться текущая информация и время и длительность процесса записи в секундах. Внизу записывается и сохраняется информация о блоке измерений. Остановка записи производится кнопкой «Stop».

Программа PowerGraph позволяет создавать архив аналитических измерений, вносить пометки на вольтамперограмму и при необходимости ее распечатать на принтере.

Навыки графической обработки вольтамперограммы студенты смогут получить в дальнейшем самостоятельно.

2.2.5. Проверка работоспособности прибора. Валидация прибора

Перед включением ещё раз убедитесь, что вы все сделали в соответствии с рекомендациями.

При включении должны засветиться цифровые индикаторы, а также сигнальные светодиоды. Через 10-15 минут прогрева можно приступить к проверке работоспособности полярографа.

Все кнопки выставлены согласно приведенных выше рисунков.

Для проверки и настройки потребуются в качестве контрольных растворов стандартные образцы, а также фоновый раствор 0,2 М соляной кислоты. Методика приготовления стандартных образцов и фона приведены в приложении.

Валидация, или настройка и калибровка прибора проводится постоянно, каждый раз перед проведением анализов.

При определении концентрации исследуемых компонентов применяют в основном, три метода:

- метод контрольных растворов;
- метод добавок;
- метод калибровочных графиков.

При проведении инверсионно-вольтамперометрического анализа в лабораториях используется, в основном, метод добавок, который целесообразно применять при полярографировании растворов, в которых неизвестна точная концентрация посторонних солей, где фоном служит сам раствор анализируемой пробы.

Для этого сначала снимают вольтамперограмму исследуемого раствора, затем к нему прибавляют контрольный раствор с известной концентрацией, определяемого компонента и снимают вторую вольтамперограмму. Количество контрольного раствора желательно взять таким, чтобы высота пика примерно удвоилась по сравнению с первоначальной.

В стеклянную ячейку заливают 20 мл 0,2 М HCl и нажимают кнопку «ВКЛ.» на панели полярографа «ИМИТАТОР – ДАТЧИК», предварительно задав время накопления 20 сек, диапазон тока $0,75 \times 10$, начальное напряжение $-1,1$ В, а амплитуду развертки 1,3 В.

На мониторе компьютера с помощью наведения курсора «мыши» нажать «Пуск»
На мониторе должна отобразиться вольтамперная кривая следующего вида (Рис.4):

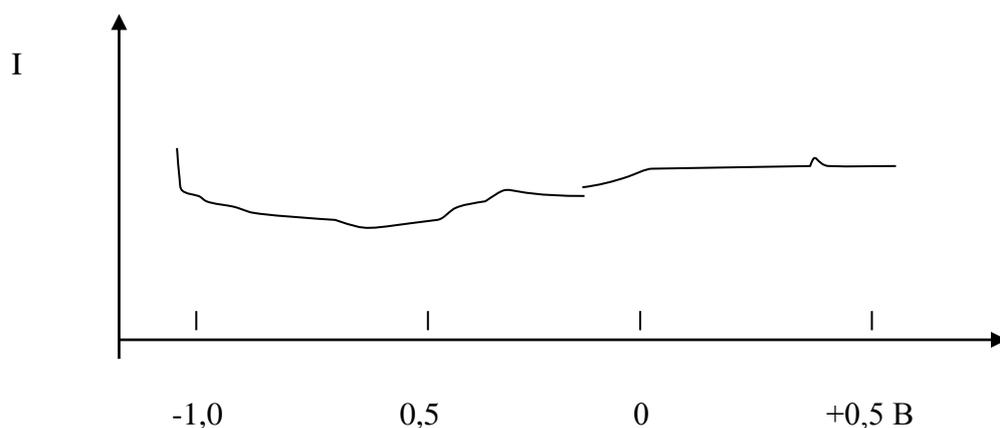


Рис.4. Вольтамперная кривая фонового раствора.

Запишите 2 – 3 раза вольтамперную кривую. У вас не должны рисоваться строго прямые линии. В раствор для повышения чувствительности введите через стеклянную воронку 1 – 2 капли азотной кислоты ртути(II) приготовленной по методике (приложение 2).

Снова произведите запись. Обычно 2 – 3 раза для воспроизводимости. У вас вид кривой будет следующий (рис.5):

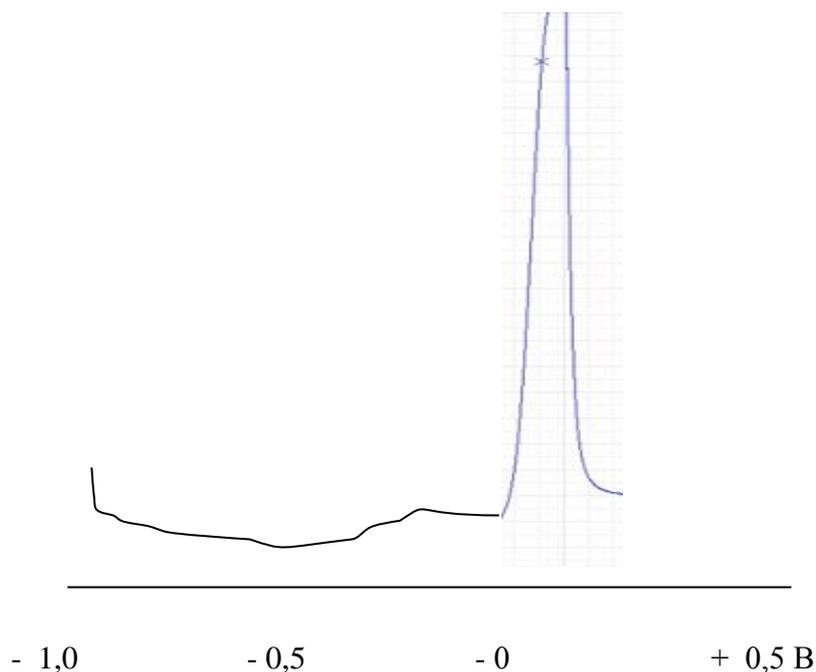


Рис.5. Вольтамперная кривая фонового раствора с добавкой нитрата ртути(II)

На диаграмме в диапазоне потенциалов от 0 до + 0,200 В должен появиться большой пик ртути. Если он небольшой 2 – 3 см., то потребуется повысить чувствительность. Увеличьте амплитуду, уменьшите диапазон тока или на регистраторе подберите диапазоны чувствительности. Оптимальные условия, когда ширина пика по оси “Х” составит 1 –2 см, а по высоте пик ртути зашкаливает. После проведения этой операции, добавьте в раствор 10 мкг раствора меди и снова прополярографируйте раствор. На диаграмме регистрирующего прибора появится новый пик при потенциале – 0,20 + 0,05 В, а именно меди. Форма вольтамперной кривой будет выглядеть следующим образом (Рис.6):

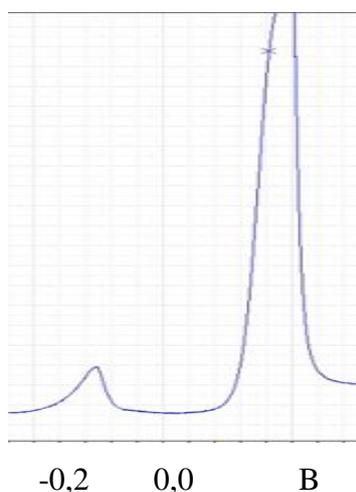
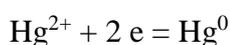
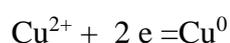
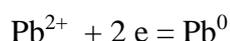
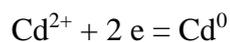


Рис.6. Вольтамперная кривая после добавки стандартного раствора меди(II).

При введении микроколичеств стандартных растворов ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} в соответствующих диапазонах потенциалов наблюдается следующая вольтамперограмма:

Обычно вольтамперную кривую записывают 2 – 4 раза, пока кривые не совпадут. Первую вольтамперную кривую не записывают, так как за небольшой промежуток времени электрод не успевает приработаться, а режим накопления еще не устоялся.

Во время электролиза при потенциале $-1,0$ В на рабочем (индикаторном) электроде совместно с ртутью происходит восстановление Cd^{2+} , Pb^{2+} , и Cu^{2+} до металлического состояния:



Рабочий электрод является катодом, а вспомогательный – анодом. После накопления металлов на рабочем электроде, автоматически происходит реверс на электродах, т.е. рабочий электрод становится анодом, а вспомогательный электрод – катодом. Сконцентрированные металлы начинают последовательно растворяться, т.е. переходить с рабочего электрода в раствор, а в цепи возникает электрический ток, который регистрируется в виде вольтамперной кривой). Высота пика зависит от концентрации металла в растворе. Чем больше концентрация, тем больше высота пика.

Во время растворения на рабочем электроде происходит процесс окисления металлов до ионов:



Первый элемент, который появляется на вольтамперной кривой - кадмий ($-0,7$ В), вторым выходит свинец ($-0,45$ В), а третьим - медь ($-0,2$ В). Замыкает вольтамперную кривую пик ртути ($+0,1$ В), рис. 7.

Из трех элементов чаще всего вырисовывается пик меди, так как медь в отличие от кадмия и свинца является биогенным элементом. Кадмий и свинец являются техногенными загрязнителями и в очень редких случаях выявляются в пробе, особенно кадмий. В случае появления двух или трех пиков, начинают вводить в раствор добавку того элемента, который появляется первым. Если появится кадмий, то определение начинают с него, а затем

определяют свинец и в последнюю очередь медь. В раствор вводят добавку в таком количестве, чтобы после добавки пик «вырос» в 2 раза. После того, как вы сняли все полярограммы, сначала без добавок, а затем с добавками, производят расшифровку полярограмм, т.е. измеряют высоту пика в каждом случае.

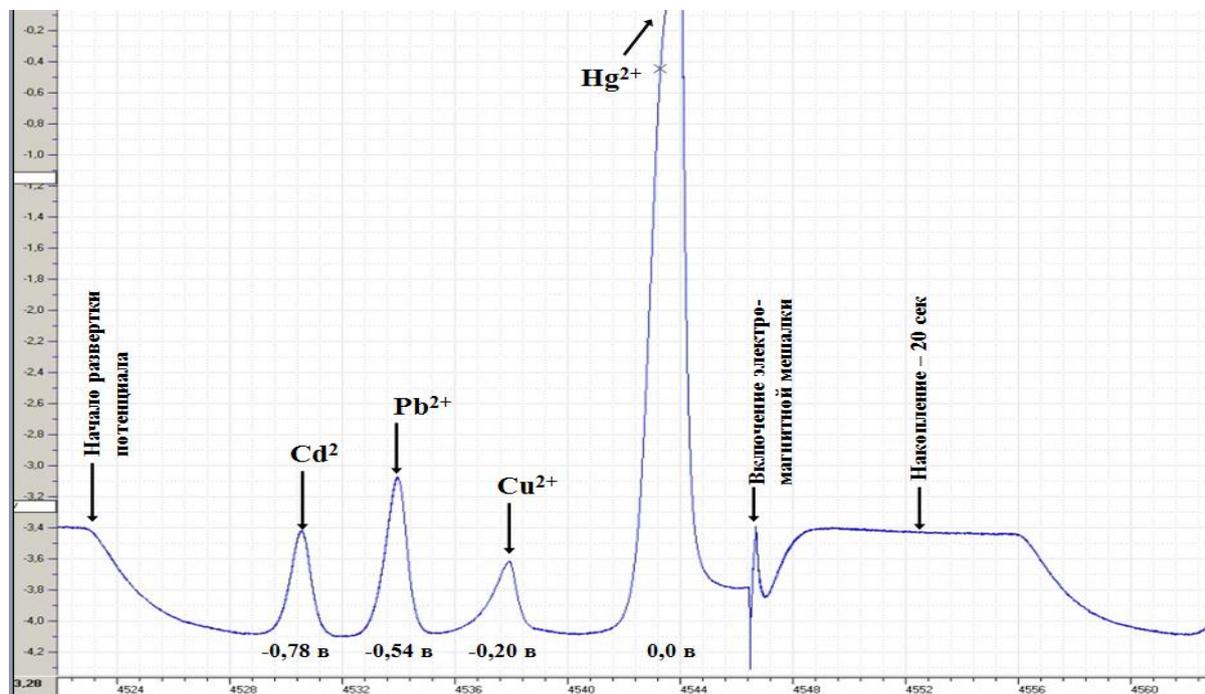


Рис. 7. Вольт-амперограмма модельной смеси Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} (по 0,5 мкг/мл; ~10⁻⁶М) на пленочном ртутно-графитовом электроде по методу *in situ*

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ, НАПИТКАХ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

3.1. Краткая характеристика тяжелых металлов (свинец, кадмий, цинк, медь)

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, и мониторинг за их количеством является важной экоаналитической задачей. К тяжелым относятся металлы и металлоиды, имеющие большой атомный вес или удельный вес, превышающий 5,5 г/см³. Из большого числа тяжелых металлов, загрязняющих окружающую среду, наиболее часто встречаются свинец, кадмий, медь и цинк.

Свинец принадлежит к числу малораспространенных элементов. Одними из серьезных источников загрязнения поверхностных вод соединениями свинца являются сжигание углей, применение тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора в моторном

топливе, а также вынос в водоемы со сточными водами рудообогатительных фабрик, металлургических предприятий, химических производств и шахт.

Свинец является одним из сильных токсикантов для живых организмов. Установлено, что неорганические соединения (Pb^{2+}) нарушают обмен веществ и выступают ингибиторами ферментов.

Свинец имеет сходство с кальцием в процессах отложения и ремобилизации его из скелетов организмов. Поступление свинца в организм человека происходит главным образом через дыхательные пути, что свидетельствует о высоком его содержании в атмосферных выпадениях.

Кадмий относится к числу редких, рассеянных элементов. По своим свойствам он близок к цинку и содержится как примесь в цинковых рудах. Основными источниками загрязнения пресноводных экосистем кадмием являются: промышленные сточные воды горнометаллических комбинатов и химических заводов по производству красителей, кадмий-никелевых аккумуляторов, минеральных удобрений, а также тепловые электростанции, автомобильный транспорт и промышленные свалки. Один из источников поступления – процессы выщелачивания из полиметаллических и медных руд, а также из почв.

Соединения кадмия, независимо от их агрегатного состояния, очень ядовиты. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути и мышьяку. Менее растворимые его соединения действуют, в первую очередь, на дыхательные пути и желудочно-кишечный тракт, а более растворимые – после всасывания в кровь – поражают центральную нервную систему (сильное отравление), вызывают дегенеративные изменения во внутренних органах (главным образом в печени и почках) и нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Кадмий способен замещать цинк во многих жизненно важных ферментативных реакциях, приводя к их разрыву или торможению.

Кадмий, как и цинк, интенсивно мигрирует в кислых водах (т.е. в гумидных ландшафтах), а в щелочных (в аридных) условиях он слабо подвижен.

Медь относительно широко распространена. Главные источники меди – сульфидные руды и медистые песчаники. Медь входит в состав более двухсот минералов. Медь находит широкое применение в различных отраслях электротехнической и холодильной промышленности, в тяжелой индустрии, порошковой металлургии, связи, в производстве материалов для машино- и судостроения, в авиационной промышленности, приборостроении. Некоторые соединения меди применяются в качестве пестицидов, для

изготовления минеральных красок, в пиротехнике, в производстве стекла и эмалей и др. Основным источником поступления соединений меди в природные воды следует считать сточные воды химических и металлургических производств, шахтные воды, а также сельскохозяйственные стоки (в виноградарстве).

Характерной особенностью поведения меди в природных водах является ярко выраженная ее способность сорбироваться взвешенными веществами путем адсорбции на поверхности гидроксидов М (Fe, Al, Mn), взаимодействие с гумусовыми и, возможно, с другими высокомолекулярными соединениями на поверхности взвешенных частиц.

Медь не является остротоксичной для человека, что обусловлено ее промежуточным положением между жесткими и мягкими кислотами по характеру образования связей. Медь редко связывается с серосодержащими протеинами. В некоторых случаях дефицит меди в организме человека имитирует хроническую его интоксикацию. Канцерогенные и мутагенные свойства меди не установлены.

Цинк относительно широко распространен в биосфере Земли. Основным источником поступления цинка в пресные поверхностные воды – это процессы разрушения и растворения горных пород и минералов, главным образом сфалерита ZnS, сульфидных комплексных и железных руд.

В результате антропогенной деятельности соединения цинка могут поступать в пресноводные экосистемы со сточными водами химического, деревообрабатывающего, текстильного, бумажного, цементного производства, а также рудников, горнообогатительных и плавильных заводов, металлургических комбинатов.

С точки зрения физиологии цинк – необходимый элемент как для человека и животных, так и для растений. Физиологическая его активность в организме связана главным образом с деятельностью более чем двух десятков ферментов (например, карбоангидразы) и гормонов. В организме цинк снижает токсичность кадмия и меди. По содержанию в поверхностных водах среди микроэлементов цинк занимает второе место после марганца. В речных водах его концентрация колеблется в широких пределах – от нескольких микрограмм до десятков и реже сотен микрограмм в литре. В водах озер и водохранилищ этот показатель несколько ниже.

Токсичность цинка для человека во многом зависит от его синергизма или антагонизма с другими металлами, особенно с кадмием. Недостаток цинка в организме человека проявляется в подавлении ферментной активности и иммунной реакции организма, а также в более медленном заживлении ран.

3.2. Лабораторная работа №3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Цель работы: экспериментальное определение содержания ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии.

3.2.1. Средства измерений

3.1.1. Компьютеризированный вольтамперометрический комплекс на базе универсального полярографа ПУ-1 с датчиком, содержащим стеклянную электрохимическую ячейку с пленочным ртутнографитовым рабочим электродом, углеграфитовым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

3.1.2. Программное обеспечение PowerGraph 2.0. (или PowerGraph 3.0.).

3.2.2. Посуда

3.2.2.1. Пипетки объемом 1-25 см³

3.2.2.2. Колбы мерные объемом от 50 до 1000 см³

3.2.2.3. Цилиндры мерные объемом от 25 до 100 см³

3.2.2.4. Выпарительная чашка №3 вместимостью 100 см³ по ГОСТ 29225 (способ 2)

3.2.2.5. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400

3.2.2.6. Эксикатор по ГОСТ 25336

3.2.3. Реактивы, растворы

3.2.3.1. Вода дистиллированная и бидистиллированная по ГОСТ6709

3.2.3.2. Фоновый раствор (выдается преподавателем)

3.2.3.3. Стандартные растворы металлов (выдается преподавателем)

3.2.4. Экспериментальная часть

Включение полярографа. Включить полярограф и компьютер в электросеть. Загрузить программу PowerGraph 2.0. Выставить необходимые режимы для инверсионно-

вольтамперометрического анализа. Выбрать соответствующие режимы программы PowerGraph 2.0. (Таблица 3). Провести тестирование прибора.

Таблица 3

Рекомендуемые режимы работы компьютеризированного вольтамперометрического комплекса для регистрации вольтамперограмм

Полярнограф	Режим	Регистратор PowerGraph 2.0	Режим
Ячейка	3-х электродная	Канал	Красный /синий по выбору
Вид полярографии	Переменно-токовая, инверсионная	Частота опроса данных аналитического сигнала	500 Гц
Потенциал накопления, В	-1,1 В	Масштабирование	1:50 – 1:100
Амплитуда переменного напряжения, мВ	+30 мВ	Чувствительность	0,1 – 0,2 В
Амплитуда развертки, В	+1,5 В		
Скорость развертки, мВ/сек	55 мВ/сек		
Время накопления	Не менее 20 сек.		

3.2.5. Подготовка к выполнению измерений

Отбор проб питьевой, природной и очищенной сточной воды на анализ проводят в соответствии с ГОСТ или другим конкретным нормативным документом.

Подготовка лабораторной посуды. Стекланную химическую посуду обезжиривают 10%-м водным раствором гидроокиси натрия в течение нескольких часов и ополаскивают бидистиллированной водой. Затем посуду обрабатывают концентрированной серной кислотой и промывают бидистиллированной водой. Электроды (индикаторный, вспомогательный, сравнения) перед использованием ополаскивают бидистиллированной водой, выдерживают в растворе хлористоводородной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ в течение 2-3 мин и вновь ополаскивают бидистиллированной водой. Фарфоровые тигли (чаши) после обычной мойки обрабатывают горячим раствором азотной кислоты, затем промывают водопроводной и многократно ополаскивают дистиллированной водой, затем бидистиллированной водой. Устанавливают режим работы полярографа согласно с инструкцией по эксплуатации и по техническому описанию соответствующего прибора. Проверку работы приборов проводят согласно инструкции к прибору.

3.2.6. Подготовка проб к ИВ-измерениям

Пробу объемом 100 см³ переносят в выпарительную чашку, выпаривают до малого объема и обрабатывают 1 см³ HNO₃ (конц.). Выпарительную чашку с пробой и кислотой упаривают при температуре 100 – 150 °С до влажных солей. К охлажденному остатку добавляют 20 см³ фоновый раствор (0,2 М раствор HCl). Затем подготовленную пробу переносят в ячейку прибора для снятия вольтамперограммы.

3.2.7. Выполнение измерений

Регистрируют вольтамперограмму фонового раствора.

Значение потенциала пика является качественной характеристикой определяемого металла: Cu (-0,1 В), Cd (-0,7 В), Pb (-0,4 В). Потенциалы пиков окисления определяемых металлов указаны ориентировочно и зависят от состава раствора в ячейке.

Вводят в ячейку пипеткой добавку рабочих стандартных растворов определяемых элементов с известными концентрациями металлов (на пример, 10 или 1000 мкг/см³), так, чтобы высоты пиков увеличились в 1,5 – 3 раза. Регистрация вольтамперограммы пробы с добавками проводится в тех же условиях и с теми же параметрами прибора, что и для пробы без добавок. Общий объем добавленных растворов не должен превышать 5% от исходного объема раствора в ячейке.

Определяют концентрации металлов в соответствии с п. 10.

После проведения серии анализов в конце работы ячейку тщательно промывают бидистиллированной водой. Поверхность стационарного импрегнированного графитового электрода зачищают лезвием безопасной бритвы и шлифуют на фильтровальной бумаге.

3.2.8. Обработка результатов измерений

Расчет концентрации ионов металлов в анализируемой пробе выполняют по формуле

$$C = \frac{(h_1 - h_{хол.}) \cdot C_{см} \cdot V_{см} \cdot V_0}{(H - h_1) \cdot (V_0 + V_{см}) \cdot V}$$

где:

C – концентрация ионов металла в пробе воды, мг/дм³;

h – высота пика определяемого металла до добавки стандартного раствора (мм);

h_{хол} - высота пика определяемого металла в растворе «холостого» опыта (мм);

- H - высота пика определяемого металла после добавки стандартного раствора (мм);
 $C_{ст}$ - концентрация добавляемого стандартного раствора (мг/дм³);
 $V_{ст}$ – объем добавленного стандартного раствора (см³);
 V_0 – объем раствора в полярографической ячейке (см³);
 V – объем пробы исходной воды, введенной в полярографическую ячейку (см³).

3.3. Лабораторная работа №4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Для определения тяжелых металлов в продуктах питания, почве, напитках пробу сначала подвергают минерализации (озолению), для чего производят ее сжигание в муфельной печи (ГОСТ 26929 – 86). В зависимости от матричного состава исследуемого объекта используют сухой или мокрый способы минерализации.

3.3.1. Способ сухой минерализации

Способ основан на полном разложении органических веществ путем сжигания пробы сырья или продукта в электропечи.

В чистую фарфоровую чашку предварительно взвешенную, помещают анализируемый продукт (твердый) массой 5 – 10 г, или 20 - 25 мл жидкого продукта. Взвешивание производят на технических весах с погрешностью $\pm 0,01$ г при массе навески до 10 г. Необходимый объем жидкого продукта отмеривают пипеткой или цилиндром.

Продукты с содержанием влаги более 20% (жидкие) сначала упаривают досуха на водяной бане. Минерализацию проб проводят постепенно, повышая температуру электропечи на 50 °С через каждые 30 минут доводя её до 450 – 500 °С и продолжают минерализацию при этих условиях до получения серой золы.

Чашку с золой вынимают из электропечи, охлаждают до комнатной температуры, а серую золу смачивают 0,5 – 1,0 мл. раствора азотной кислоты (1:1). Затем кислоту досуха выпаривают на электроплитке и снова помещают в муфельную печь при температуре 250 °С постепенно доводя температуру до 450 – 500 °С. Минерализацию считают законченной, когда зола станет белой или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц, повторяют обработку золы азотной кислотой.

После озоления, когда вся органика сгорела, в золе остается минеральная часть, которая хорошо растворяется в соляной кислоте. После растворения золы, тяжелые металлы переходят в ионное состояние (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+}).

3.3.2. Способ мокрой минерализации

В случае определения тяжелых металлов в жирах – проводят способ мокрой минерализации

Растворение золы и подготовка пробы к полярографированию

После минерализации – золу обрабатывают 1 – 2 мл соляной кислотой (1:1). Чашку с обработанной золой ставят на плитку и упаривают до влажных солей. Затем содержимое чашки переводят небольшими порциями фоновым электролитом 0,2 М HCl в мерную колбочку на 50 мл, и доводят до метки. Колбочку с переведенной золой в раствор тщательно перемешивают не менее 8 раз. В случае, когда раствор мутный, его фильтруют через обеззоленный фильтр или дают, отстояться – 30 мин.

3.3.3. Выполнение измерений

Полярографирование подготовленного к измерению анализируемого раствора проводят при условиях описанных в п. 9. настоящих методических рекомендаций и режиме работы компьютеризированного вольтамперометрического комплекса, приведенном в таблице 1.

Для этого с помощью мерного цилиндра в электрохимическую ячейку приливают 20 см³ анализируемого раствора, добавляют 1 – 2 капли нитрата ртути (II), включают датчик и производят полярографирование. Во время электрохимического накопления (20 сек) обязательно должна работать мешалка, а при растворении – мешалка автоматически выключается. Во время растворения на мониторе компьютера должна регистрироваться вольтамперная кривая.

3.3.4. Обработка результатов

Массовую долю элемента в мг/ кг или его концентрацию в мг /дм³ вычисляют по высоте пиков, измеренных на полярограммах с помощью линейки с точностью до 1 мм соответственно

$$C_x = \frac{h_1 \cdot m_1 \cdot V_0 B}{(h_2 - h_1) \cdot V_1 \cdot m} \quad (\text{для твердых веществ}) \quad (1)$$

$$C_x = \frac{h_1 \cdot m_1 \cdot V_0 B}{(h_2 - h_1) \cdot V_1 \cdot V} \quad (\text{для жидких веществ}) \quad (2)$$

где C_x – массовая доля металла в пробе, мг/ кг, или мг/л;

H_1 – высота пика металла, полученная при первом полярографировании, мм.
(без добавки);

H_2 – высота пика металла, полученная при втором полярографировании
(после добавки), мм.;

m_1 – масса металла, добавки, мкг.;

m – масса навески продукта, взятая для озоления, г;

V_0 – общий объём раствора, приготовленного из озоленной навески, см³;

V_1 – объём испытуемого раствора, взятого для полярографирования, см³.

V – объём продукта, взятый для озоления, см³;

B – кратность дополнительного разведения при большой массовой доле металла в испытуемом растворе.

Вычисления производят до третьего десятичного знака. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение (X) результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение, между которыми не должно превышать (при $P = 0,95$) 30% по отношению к среднему арифметическому. Окончательный результат округляют до второго десятичного знака. Допустимое расхождение между результатами испытаний, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать 60% по отношению к среднему арифметическому значению при $P = 0,95$.

По результатам анализа с использованием метода добавок может быть построен калибровочный график, по которому определяют концентрации тяжелых металлов.

Пример построения графика приведен на рисунке 8

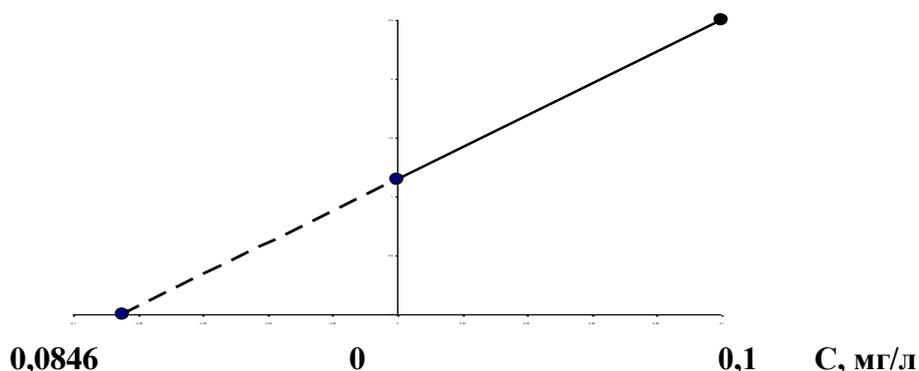


Рис. 8. Калибровочный график (ионы меди)

Минимально определяемая концентрация составляет для:

Кадмия	-	0,02 мкг/см ³
Цинка	-	0,20 мкг/см ³
Свинца	-	0,06 мкг/см ³
Меди	-	0,10 мкг/см ³

В случае, когда содержание металла в пробе составляет очень значительные количества и пик зашкаливает, необходимо пробу разбавлять фоновым раствором в 2 – 10 раз.

В том случае, если на вольтамперной кривой появляется незначительный пик (<3 мм), необходимо:

- увеличить время накопления до 60 – 90 сек;
- изменить усиление (Zoom) на шкале монитора;
- изменить диапазон тока на полярографе, повысив чувствительность измерения;
- увеличить амплитуду переменного (избегать перегрузки полярографа – на

цифровом табло «НАПРЯЖЕНИЕ U» появляется □ , а на мониторе значение 5,12 В.)

- увеличивать навеску, взятую для озоления с 5 г до 25 г.

Так как ПДК для кадмия и свинца низкие, и чтобы быть полностью уверенным, что в пробе отсутствуют эти элементы, навеску необходимо увеличивать.

IV. СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Отчет о проделанной работе должен содержать:

4.1. Введение, в котором следует отразить источники загрязнений окружающей среды тяжелыми металлами, возможные последствия такого загрязнения при превышении ПДК в окружающей среде (атмосфера, почва, природные воды) для человека, животного и растительного мира.

4.2. Изложить принцип метода ИВА и области его применения.

4.3. Привести расчеты концентрации определяемых металлов в выданной преподавателем задаче.

4.4. Отчет о проделанной работе подписывается преподавателем после собеседования.

V. ВОПРОСЫ ДЛЯ СОБЕСЕДОВАНИЯ

1. Перечислите современные аналитические методы определения тяжелых металлов в окружающей среде.
2. Назовите причины, по которым происходит загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами.
3. Объясните понятие ПДК и приведите значения ПДК для определяемых ионов тяжелых металлов (свинец, цинк, медь, кадмий) для природных вод и продуктов питания.
4. Перечислите основные электрохимические методы анализа. На чем основаны электрохимические методы анализа?
5. Что вы знаете об истории создания полярографического метода? Назовите наиболее известных ученых, оставивших заметный след в этом методе анализа.
6. Чем отличаются друг от друга прямые и инверсионные методы определения?
7. Расскажите об особенностях метода инверсионной вольтамперометрии.
8. Какие стадии электрохимического накопления следует рассматривать при инверсионной вольтамперометрии?
9. Какие требования предъявляются к индикаторным электродам для инверсионной вольтамперометрии?
10. Расскажите о достоинствах и недостатках методов ИВА.
11. Объясните назначение функциональных кнопок универсального полярографа ПУ-1.
12. В чем отличие катодной инверсионной вольтамперометрии от анодной?
13. По какой причине определение ионов Pb(II), Cd(II), Cu(II) можно проводить из одной пробы при совместном их присутствии, а Zn(II) – из отдельной пробы.?
14. Какие способы расчетов концентрации ионов в анализируемой пробе вы знаете?
15. В каких случаях целесообразно применять «метод добавок»?
16. Как производится метрологическая оценка в анализе тяжелых металлов?
17. Дайте формулировку и объясните смысл метрологических характеристик анализа: среднее, квадратичное отклонение, доверительный интервал, вероятность, коэффициент Стьюдента.
18. Назовите известные способы повышения селективности и чувствительности инверсионно-вольтамперометрических методов.
19. Назовите наиболее известные инженерные решения в оформлении метода инверсионной вольтамперометрии.
20. Какие перспективы, по вашему мнению, ожидает развитие ИВА-метода?

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперметрия. М.: Мир, 1980, 278 с
2. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.:Химия, 1983.-323 с
- 3.Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия, 1988. - 239 с.
4. Плембэк Д. Электрохимические методы анализа. - М.: Мир, 1985 - 496 с.
5. Электрохимические методы в контроле окружающей среды. М.: Химия, 1990, 238 стр.
- 6.Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф. Вольтамперметрия переменного тока. М.: Химия, 1985, стр. 264.
7. ГОСТ 52180-2003. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперметрии. -М: Стандартиформ.-2007
8. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в питьевых, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперметрии / «НПКФ АКВИЛОН»// www.water.ru
9. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. / Л.: Химия. 1984, стр. 168.

Дополнительная:

- 1.. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методом анализа. М.: Высшая школа, 1983, стр. 191.
- 2.. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир 1965, 295 стр.
3. Методическое пособие по дисциплине «Современные проблемы аналитического контроля и мониторинга./ portal.tpu.ru:7777/SHARED /m/MICROLAB/... – 28 с
4. Электрохимические методы в контроле окружающей среды. - М.: Химия, 1990.-238 с.
- 5.Орлов Д.С. Микроэлементы в почвах и живых организмах // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 1. С. 61.
6. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем //Там же. № 5. С. 23
7. Сурова Н.А. Использование вольтамперметрической компьютеризированной системы для анализа экологических объектов // Ученые записки Симферопольского государственного университета. Математика, физика, химия. - 1997. - N 4 (43). - С. 112-119.

8. Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М., Насыров Р.Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1. // Научный вестник Самаркандского Государственного Университета.- 2009.- № 1(53). - С.47-50.
9. Брайнина Х.З., Камышов В.М., Стенина Л.Э. Инверсионна вольтампераметрия в анализе обьктов окружающей среды и пищевых продуктов. Известия УрГЭЦ, 2000,№3,стр. 97-107
10. Жажкун Э. Инверсионно-вольтамперамерическое определение меди, свинца, кадмия, олова и цинка в пищевых продуктах и напитках. // Автореф. дисс. канд. хими. наук. Ташкент, 1999, стр. 18.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Методика приготовления контрольных растворов

Для приготовления контрольных растворов кадмия, меди, цинка и свинца используют химически чистые металлы, не ниже 99,9%.

Берут навеску по 1,000 г металла. Затем навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют на электроплитке в 25 мл разбавленной (1:1) азотной кислоте. Кроме цинка. Цинк растворяют в соляной кислоте (1:1). Раствор выпаривают на электроплитке со слабым нагревом до объёма 3 мл, приливают 15 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и вновь выпаривают до того же объёма. Выпаривание повторяют ещё два раза, добавляя каждый раз по 5 мл соляной кислоты. После охлаждения добавляют 50 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят бидистиллированной водой до метки. Растворы хранят не более 1 года. Концентрация металла в основном растворе равна 1 мг/см³.

Стандартные растворы необходимой концентрации готовят непосредственно перед работой последовательным разбавлением в 10, 100 и 1000 раз основного раствора.

Для метрологической аттестации кроме контрольных растворов вам понадобятся гостированные стандартные образцы растворов изготовленные в ОАО «ANALIT SERVIS».

2. Методика приготовления фонового раствора

Для приготовления фонового электролита (0,2 М HCl) необходимо в мерную колбу на 1000 мл количественно перенести 17 мл соляной кислоты (Х.Ч.) плотностью 1,19 г/см³, и довести бидистиллированной водой до метки.

Фоновый раствор обязательно необходимо прополярографировать, т.е. проверить на чистоту. Фоновый электролит не должен содержать цинк, медь, кадмий и свинец.

3. Методика приготовления нитрата ртути (II)

Для приготовления нитрата ртути(II) необходимо взять – 1,0 г металлической ртути (химически чистую ртуть можно взять из разбитого термометра), и поместить в коническую колбу вместимостью 250 мл. Работу с ртутью необходимо проводить под тягой. В колбу с ртутью добавляют 50 мл азотной кислоты (1:1) и нагревают на слабой электроплитке до полного растворения. Раствор упаривают до влажных солей. В колбочку добавляют 50 мл

воды, нагревают, чтобы азотнокислая ртуть(II) полностью растворилась. Затем переносят раствор в мерную колбу на 1000 мл и доводят фоновым раствором (0,2 М HCl) до метки. Раствор азотнокислой ртути (II) служит для создания ртутной подложки.

4. Характерные неисправности и методы их устранения

Если вы смогли самостоятельно запустить полярграф, следовательно, вы сможете также самостоятельно оценить его работоспособность и устранить мелкие неисправности. Практика показала, что в 90% - неисправность зависит от плохих контактов или неправильного установления режимов полярографирования. В связи с тем, что компьютеризированный вольтамперометрический комплекс состоит из трёх блоков (датчик, сам полярграф ПУ – 1, и компьютер), необходимо вначале каждый блок проверить самостоятельно.

4.1.Проверка датчика

4.1.1. Внимательно осмотрите на датчике все контакты. Особенно, где подключаются рабочий, вспомогательный и сравнения электроды. Попробуйте хорошо зачистить контакты. Проверьте все соединительные провода от датчика к полярграфу. Зачистите рабочий электрод, а лучше замените на новый. Проверьте, заправлен ли электрод сравнения насыщенным раствором хлористого калия. Попробуйте заменить электрод сравнения на другой работающий. Если у вас не работает мешалка, необходимо снять пассик и проверить вращается ли двигатель, без нагрузки нажав кнопки "мешалка" на полярграфе. Мешалка может в нескольких случаях не работать.

4.1.2. В двигателе - старая смазка, особенно когда устанавливают датчик впервые – вал двигателя с трудом вращается от руки. В этом случае - необходимо разобрать двигатель. Отвинтите четыре длинных болта и смажьте подшипник машинным маслом, а затем заново соберите двигатель, так чтобы не было перекоса.

4.1.3. Неправильно отрегулирована передача от двигателя к крепежному устройству мешалки.

4.1.4. Резиновый пассик ослаб – замените на новый.

4.1.5. Если 1 – 3 случая не помогут устранить неисправность, необходимо вызвать специалиста. В этом случае причина неисправности может быть в самом полярграфе. Вышла из строя плата управления мешалкой, подгорели контакты реле, не срабатывают кнопки переключателя мешалки или сгорел сам электродвигатель, что бывает крайне редко.

4.2. Проверка полярографа

4.2.1. Внимательно осмотрите полярограф. Правильно ли выставлены все кнопочные переключатели, правильно ли произведены подключения кабелей к соединительным разъёмам. Вспомните, не передвигали ли вы полярограф. Посмотрите на заднюю стенку полярографа, не отошли ли контакты и т.п.

4.2.2. При нажатии кнопки «сеть», на световом табло «время» и «напряжение» не высвечиваются цифры, – проверьте напряжение в сети, т.е. включите какой – нибудь исправный прибор в сеть. Проверьте предохранитель, если сгорел, замените на новый.

4.2.3. Для проверки работоспособности полярографа необходимо отключить датчик. Для этого отожмите кнопку – датчик и нажимайте по очереди кнопки на кнопочном переключателе «выход на вольтметр». В случае выхода из строя полярографа – у вас должен появиться на вольтметре квадратный значок или напряжение превышает 4 В.

Следовательно, у вас вышел из строя полярограф. В этом случае необходимо также обратиться к специалисту. И, наоборот: в том случае, если при включенной ячейке при последовательном нажатии кнопочного переключателя «выход на вольтметр» у вас не появляется значок , то полярограф исправен и причину неисправности нужно искать в датчике. Вернитесь к пункту 4.1. В случае неисправности датчика (нарушены контакты, неисправны электроды) при включённой ячейке (обязательно в ячейке должен быть фон).

при нажатии U_k появится значок , то у вас неисправен электрод сравнения или вспомогательный. В этом случае возможен плохой контакт или хлорсеребряный электрод не подготовлен к работе, особенно это касается нового электрода. Попробуйте электрод, заполненный раствором хлорида калия, прокипятить в дистиллированной воде в течение 1 – 2 часов, или заменить на другой. В случае, когда на рабочем электроде появляются пузырьки газа при включённой ячейке – это первый признак, что не работает электрод сравнения.

Если при нажатии кнопки $U_{вых}$ на кнопочном переключателе «выход на вольтметр» на табло «напряжение» - нули, то у вас, по-видимому, обрыв на рабочем электроде. Проверьте контакты, или замените на новый.

В том случае, когда вышел из строя полярограф и у вас имеется второй исправный полярограф (идеальный случай), то в этом случае, вам необходимо снять верхние крышки у полярографов. Для этого необходимо отвинтить два винта с верхней и два винта с задней стороны полярографа. Прежде, чем отвинтить винты, необходимо отключить прибор от сети.

Сняв крышки на приборах, вы увидите 8 электронных плат находящихся в вертикальном положении. По очереди попробуйте поменять плату с одного прибора на другой. После смены каждой платы необходимо включить прибор в сеть и провести испытания. Т.е. необходимо посмотреть, какие изменения у вас произошли. Менять платы нужно по очереди до тех пор, пока прибор не заработает. Таким образом, можно выявить не работоспособную плату, чем облегчите работу электронщику, указав, в какой плате имеется неисправность. Практика показывает, что электронщик, который никогда не работал сам на полярографе, практически не может разобраться в приборе. Намного легче и с большей вероятностью успеха, когда электронщик работает в паре с химиком, который обслуживает полярограф.

4.3. Проверка работоспособности аналогово-цифрового преобразователя.

4.3.1. На мониторе отображается прямая линия.

- Проверьте, нажата ли кнопка включения датчика. Также проверить надежность подключение всех трех электродов. Проверить контакт электродов с анализируемой жидкостью. Устранить указанные недостатки.

4.3.2. На мониторе отображается прямая линия. В правом верхнем углу интерфейса программы на мониторе высвечивается **5.12 В** (перегрузка).

- Изменить диапазон тока (заглубить) .
- Уменьшить амплитуду переменного.
- Проверить сопротивление в ячейке между измерительным и вспомогательным электродами.
- Заменить измерительный электрод.
- Включить и выключить датчик. Выключить и включить полярограф. Перезагрузить компьютер.

Если помеха не устранена – отключить полярограф и вызвать ремонтную службу.

4.3.3. Программа «зависла».

- Перезагрузить компьютер. Убедиться в правильности установки режима регистрации вольтамперной кривой.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ по электрохимическим методам анализа для магистров по направлению обучения 5А140001 – Химия

Составитель: С.Д. Аронбаев

Редактор С. Васина

Корректор М. Рузибоев

Технический редактор С. Аронбаев

Приказ № _____ от « ___ » _____ 2015 г.

Принято к изданию

Подписано в печать

Формат печати А3 1/8. Гарнитура Times.

Бумага офисная, формат А3.

Условно-печатных листов

Печатных листов 4,0

Заказ №

Тираж 50

Отпечатано в типографии СамГУ.

г.Самарканд, Университетский б-р., 15.