Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1984, т. 101

УДК 551.49

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ МЕТОДОВ В БЕСФОНОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Н.Н.УВАРОВ

В последние годы появился ряд работ по применению полярографического каротажа для изучения состава природных вод в естественном залегании [3, 4]. При проведении исследований использовалась постояннотоковая модификация полярографии с датчиком в виде ртутного капельного электрода (РКЭ).

В постояннотоковой полярографии [I] предел обнаружения, т.е. минимальная, достоверно определяемая концентрация деполяризатора C_{min}, зависит от многих факторов и для лабораторных условий при использовании РКЭ составляет $I \cdot 10^{-5}$ н. Основным фактором, ограничивающим C_{min}, в лабораторных условиях считается ток заряжения капельного электрода.

При проведении исследований в естественных условиях, например в скважинах, источниками дополнительных погрешностей являются шумы датчика, кабеля и особенно сопротивление их изоляции. Поэтому C_{min} при изучении природных вод в естественном залегании увеличивается до I–2 мг/л и более.

Невысокая чувствительность постояннотоковой полярографии ограничивает область применения полярографического каротажа. Существенного увеличения чувствительности и разрешающей способности можно достигнуть, используя импульсные модификации полярографического анализа: полярографии с прямоугольной формой налагаемого переменного напряжения (квадратно-волновая полярография) и импульсной дифференциальной полярографии. Обе модификации имеют примерно одинаковый предел обнаружения, который для лабораторных условий находится на уровне $I\text{-}5 \cdot 10^{-8}$ н. [I].

Преимущества импульсных модификаций видны при сравнении постояннотоковых и переменнотоковых полярограмм (рис.I). Полярограммы сняты на полярографе ПУ-I. Пределы регистрации силы тока для постояннотоковых полярограмм 20(0,8 мкА/см), для переменнотоковых – 200(8 мкА/см).

На постояннотоковой кривой I волны восстановления Cd^{+2} и Mn^{+2} проявляются в виде небольших приращений тока амплитудой 6–8 мм при потенциалах –0,68 В и –I,55 В на фоне волн восстановления растворенного кислорода. На кривой 2 волны кислорода не наблюдаются. Увеличение тока при потенциалах менее –I,4 В свидетельствует о наличии в пробе двухвалентного железа.

Переменнотоковые полярограммы имеют более сложный характер и по форме напоминают первую производную от постояннотоковых кривых. Волны восстановления деполяризаторов проявляются на них в виде пиков, симметричных относительно потенциала полуволны. На переменнотоковой полярограмме I процессы восстановления Cd^{+2} и Mn^{+2} отмечаются в виде узких пиков при

ранее указанных потенциалах. Волнам восстановления кислорода соответствуют два широких максимума при потенциалах -0,12 и -I,I В, обусловленных необратимостью процессов восстановления кислорода на РКЭ. Сопоставление высот волн с учетом пределов регистрации силы тока по полярограммам (постоянно- и переменнотоковым) показывает, что на переменнотоковых полярограммах полезный сигнал, т.е. сила предельного тока восстановления деполяризатора, увеличивается для Cd^{+2} примерно в I00 раз, для Mn^{+2} - в 50 раз. Своеобразная форма переменнотоковых полярограмм обеспечивает лучшую разрешающую способность по потенциалам при совместном определении нескольких деполяризаторов.

Указанные преимущества особенно отчетливо проявляются при сравнении полярограмм пробы из дрены. По постояннотоковой кривой трудно установить наличие в пробе других компонентов, кроме двухвалентного железа. На переменнотоковой полярограмме, кроме волны Fe^{+2}, наблюдаются достаточно четкие волны восстановления марганца Mn^{+2} при потенциале -I,6 В и цинка Zn^{+2} при потенциале -I,I5 В.

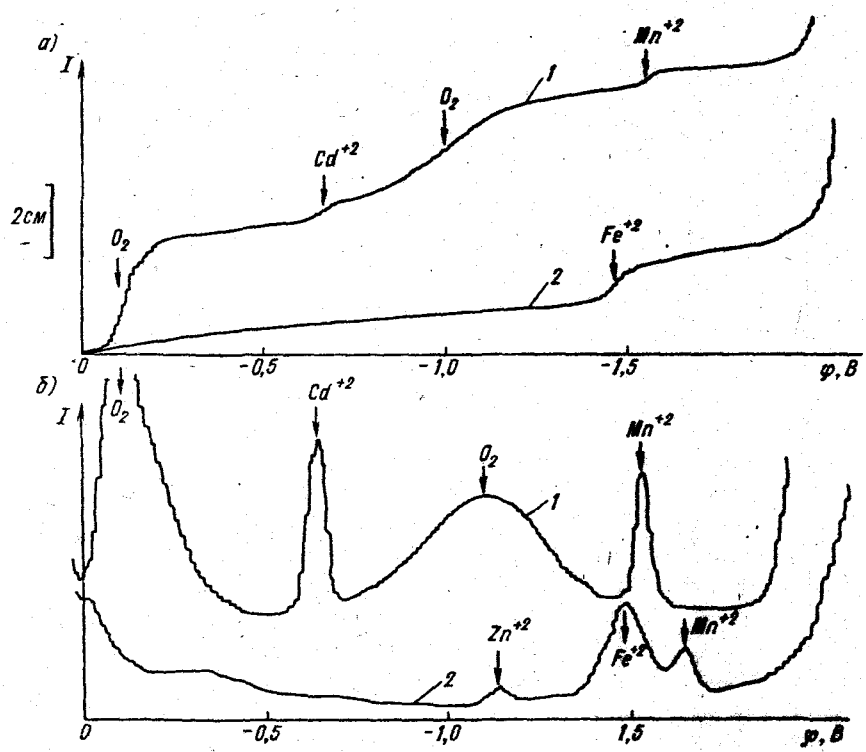


Рис.1. Постояннотоковые (а) и переменнотоковые (б) полярограммы растворов: 1 - раствор 10 г/л KCl + 10 мг/л Cd^{+2} + 5 мг/л Mn^{+2}; 2 - дрена, проба № 11 (совхоз „Спутник" Ленинградской области)

При проведении измерений в естественных условиях определение концентраций и природы деполяризаторов в отличие от лабораторных методов анализа проводится без добавления фонового электролита. Роль фоновых растворов выполняют те или иные макрокомпоненты природных вод. Изменение общего состава, минерализации природных вод приводит к тому, что оптимальные условия измерений в полярографическом каротаже достигаются не всегда или не для всех изучаемых компонентов. Исследования, выполненные в проблемной лаборатории ЛГИ, позволили выяснить некоторые закономерности изменения формы волны, потенциала полуволны и высоты волны некоторых деполяризаторов на переменнотоковых кривых при изменении состава и концентрации (сопротивления) фоновых растворов.

Для опытов использовались двухэлектродная ячейка со вспомогательным электродом в виде "ртутного дна", полярограф ПУ-I. Амплитуда прямоугольного напряжения -20 мВ. Удельные сопротивления растворов рассчитывались по графикам, предложенным в справочнике [5].

В процессе исследований изучалось восстановление на РКЭ Cd^{+2}, Mn^{+2} и O_2 в нейтральных растворах KCl, $NaHCO_3$ и K_2SO_4, являющихся аналогами основных типов природных вод. Выбор деполяризаторов не случаен. Потенциал полуволны Cd^{+2} находится в пределах плато первой волны кислорода, а Mn^{+2} – на плато второй волны, т.е. постоянный ток, протекающий через ячейку при восстановлении Cd^{+2} и Mn^{+2} различен. Cd^{+2} и Mn^{+2} являются ионами с одинаковыми зарядами, кислород – нейтральная молекула.

Искажения формы волны деполяризаторов на переменнотоковых кривых в диапазоне сопротивлений фоновых растворов от 0,2 до I00 Ом·м проявляются лишь в некотором расширении пиков волн. Дальнейшее уменьшение минерализации (менее 25–30 мг/л) приводит к выполаживанию вершины пика, запись в его пределах становится неустойчивой, а определение концентраций существенно осложняется.

Потенциалы восстановления кадмия, марганца и кислорода для различных растворов отличаются незначительно (рис.2), т.е. влияние типа природных вод при pH, близких к нейтральным, на потенциал полуволны не столь существенно. Это дает возможность использовать для предварительной оценки природы деполяризаторов хорошо изученные полярографические спектры раствора KCl [2].

Зависимости потенциалов полуволн деполяризаторов от сопротивления фоновых растворов для всех деполяризаторов имеют общую тенденцию – с увеличением сопротивления потенциалы смещаются в сторону больших абсолютных значений потенциала. Однако характер изменения потенциалов для различных диапазонов концентраций неодинаков.

При сопротивлениях растворов менее I5–20 Ом·м смещение потенциала пропорционально логарифму концентрации фонового электролита и, видимо, обусловлено изменением потенциала вспомогательного электрода, что подтверждается линейной зависимостью разности потенциалов восстановления Cd^{+2} и Mn^{+2} в изучаемом диапазоне концентраций (рис.2,г).

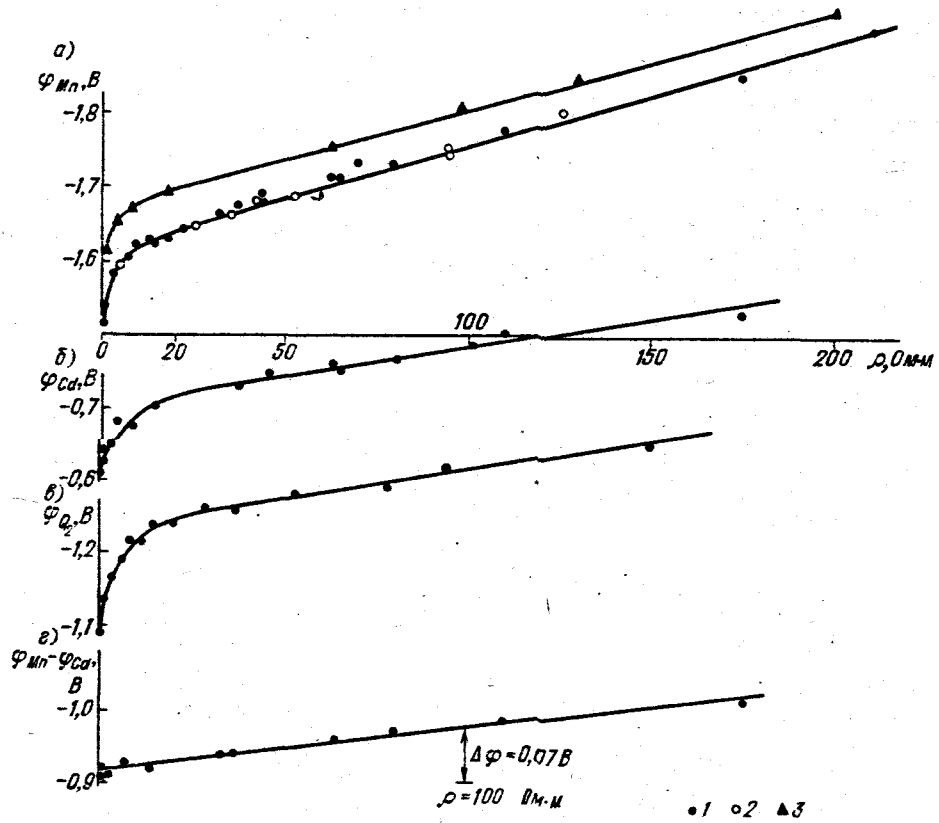


Рис.2. Смещение потенциалов полуволн восстановления Mn^{+2} (а), Cd^{+2} (б), второй волны растворенного кислорода (в) и разности потенциалов полуволн восстановления Cd^{+2} и Mn^{+2} (г) от сопротивления растворов
1-3 - растворы KCl, $NaHCO_3$, K_2SO_4

При сопротивлениях растворов более 15–20 Ом·м смещение потенциала пропорционально сопротивлению фонового электролита и происходит за счет падения напряжения в растворе. Учитывая, что площадь вспомогательного электрода превышает площадь РКЭ в 200–300 раз, падение напряжения обусловлено в основном сопротивлением заземления РКЭ. С учетом поправок на экранирование и задержку сброса капли ко времени измерений радиус РКЭ, вычисленный по массе капли, для условий эксперимента составил 0,34 мм. Сопротивление заземления подобного сферического электрода в растворе с удельным сопротивлением 100 Ом·м равно $23,5 \cdot 10^3$ Ом. Смещение разности потенциалов восстановления Cd^{+2} и Mn^{+2} для сопротивлений растворов 100 Ом·м равно 0,07 В (рис.2,г). Сила тока, вызывающая данное смещение разности потенциалов, должна составлять $2,98 \cdot 10^{-6}$ А. Полученное значение практически совпадает со значением предельного постоянного тока второй волны кислорода, восстановление которого предшествует восстановлению Mn^{+2}, но не влияет

на восстановление Cd^{+2}. Предельный ток этой волны, определенный по постояннотоковым кривым, равен $(2,7 \div 2,8) 10^{-6}$ А.

Приведенные расчеты показывают, что смещение потенциалов полуволн восстановления деполяризаторов на переменнотоковых полярограммах за счет падения напряжения в растворе при сопротивлениях растворов более 15–20 Ом·м обусловлено сопротивлением заземления РКЭ и постоянной составляющей тока, протекающего через ячейку в момент измерений. Двойственный характер смещения потенциалов полуволн при изменении сопротивления изучаемых растворов осложняет его компенсацию при проведении измерений в естественных условиях, особенно в режиме концентратометрии.

Зависимости высот волн восстановления Mn^{+2} (аналогичная зависимость получена и для Cd^{+2}) и второй волны восстановления кислорода при изменении сопротивления фоновых растворов (рис.3) имеют сложный характер. Высота волны кислорода (рис. 3,б) вплоть до сопротивлений растворов 20–30 Ом·м практически не зависит от минерализации. При дальнейшем увеличении сопротивления растворов наблюдается постепенное уменьшение высоты волны, связанное со снижением действующей амплитуды импульсов прямоугольного напряжения [1].

Иной характер имеет зависимость высоты Mn^{+2} (рис.3,а). Зависимость имеет максимум при сопротивлениях растворов 25–40 Ом·м. Увеличение высоты волны достигает 30–40 % по отношению к растворам с низкими значениями сопротивлений. При сопротивлениях растворов более 50 Ом·м высота волны, аналогично высоте волны кислорода, постепенно уменьшается.

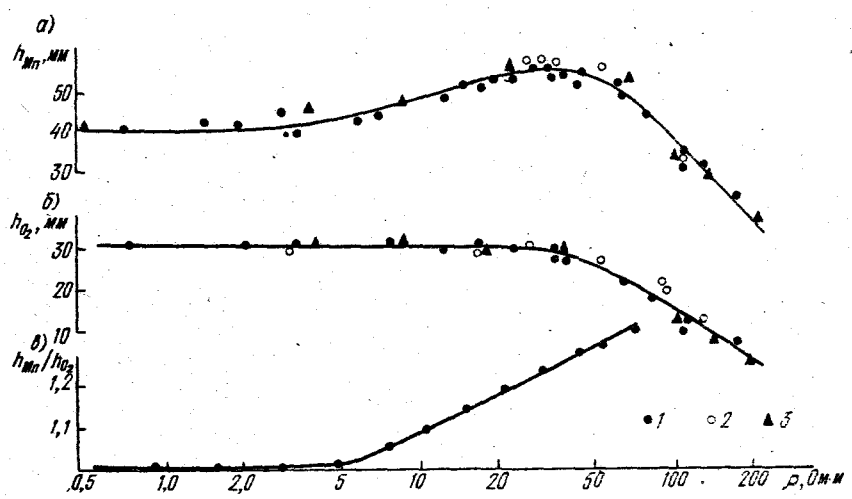


Рис.3. Зависимость высоты волны Mn^{+2} (а), второй волны кислорода (б) от сопротивления фоновых растворов и миграционной составляющей предельного тока (в) от сопротивления фоновых растворов

1–3 – растворы KCl, $NaHCO_3$, K_2SO_4

Существенное различие в характере зависимостей объясняется проявлением миграционной составляющей предельного тока восстановления Mn^{+2}, возникающей при увеличении падения напряжения в растворе. Падение напряжения увеличивает напряженность поля в растворе и, следовательно, скорость движения заряженных ионов, что приводит к увеличению количества ионов, подводимых к РКЭ, т.е. к увеличению тока. Кислород за пределами двойного слоя представляет собой нейтральную молекулу. Поэтому высота его волны определяется только диффузионным фактором. Отношение высот волн марганца и кислорода позволяет оценить влияние миграционной составляющей. Это отношение, нормированное к отношению высот волн Mn^{+2} и O_2 при больших минерализациях растворов (рис.3,в) показывает, что влияние миграционной составляющей проявляется при сопротивлениях фоновых растворов более 5 Ом·м и при дальнейшем увеличении сопротивлений растет пропорционально логарифму сопротивления фоновых растворов.

Итак, исследования показали, что использование импульсных модификаций полярографического анализа позволяет значительно повысить чувствительность и разрешающую способность полярографического каротажа, но для исключения ошибок в определении концентраций и природы деполяризаторов важно знать сопротивление изучаемого раствора. Наиболее благоприятным объектом для применения переменнотоковых методов следует считать природные воды с удельным сопротивлением менее 5–10 Ом·м (общей минерализацией более 0,5–1 г/л). Нижняя граница применимости этих модификаций определяется уровнем общей минерализации 40–50 мг/л (сопротивлением 80–100 Ом·м). Для диапазона минерализации 40–500 мг/л необходим учет сопротивления природных вод, который может быть осуществлен как аппаратурно, так и путем введения соответствующих поправок в наблюдаемые значения потенциалов полуволн и высот волн деполяризаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан Б.Я. Импульсная полярография. Химия, М., 1978.

2. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М., ГНТИХЛ, 1959.

3. Путиков О.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки. Л., изд. ЛГИ, 1980.

4. Путиков О.Ф., Бугорков М.С., Уваров Н.Н. К изучению природных вод в скважинах полярографическим методом. – Изв. вузов. Геология и разведка, 1980, № 3.

5. Справочник геофизика. Электроразведка / Под ред. А.Г.Тархова. М., Недра, 1963. Т.3.