

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко,
Ф.А. Ворошилов**

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Часть 2. Неравновесные методы анализа

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2015

УДК 546.791+546.795
ББК 24.126+24.57
Ж596

Жерин И.И.

Ж596 Основы электрохимических методов анализа. Часть 2: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 178 с.

Пособие содержит теоретические и практические материалы учебного курса «Методы аналитического контроля в производстве материалов современной энергетики». Приведена общая характеристика неравновесных электрохимических методов анализа. Рассмотрены основы электрогравиметрии, полярографии и вольтамперометрии, кулонометрии. Отдельной главой приведен лабораторный практикум неравновесных электрохимических методов определения урана, плутония и тория.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям: 18.05.02 (240501) «Химическая технология материалов современной энергетики» и 14.03.02 (140800) «Ядерная физика и технологии».

**УДК 546.791+546.795
ББК 24.126+24.57**

Рецензенты

Доктор технических наук,
профессор СТИ НИЯУ МИФИ
А.Я. Сваровский

Доктор химических наук, профессор НИ ТГУ
О.В. Водянкина

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2015
© Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н.,
Ворошилов Ф.А., 2015
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
3. Неравновесные электрохимические методы анализа	6
3.1. Явления, возникающие при прохождении тока через электрохимическую ячейку	7
3.1.1. Поляризация электродов и перенапряжение	7
3.1.2. Роль поляризационных явлений	15
3.1.3. Обратимость неравновесных систем	19
3.1.4. Измерение электродных потенциалов под током	22
3.2. Закономерности процессов электролиза	24
3.2.1. Примеры процессов электролиза	31
3.2.2. Напряжение разложения электролита	34
3.2.3. Баланс напряжения на электролизёре	37
3.2.4. Количественные соотношения при электролизе	38
3.2.5. Электролитическое выделение металлов	40
3.3. Электрогравиметрия	45
3.3.1. Электрогравиметрический анализ	46
3.3.2. Метод внутреннего электролиза	48
3.3.3. Электрохимическое вытеснение (цементация)	50
3.3.4. Электролиз уран-содержащих растворов	53
3.4. Полярография	56
3.4.1. Классическая полярография	59
3.4.1.1. Поляризационные (вольтамперные) кривые	59
3.4.1.2. Уравнение диффузионного тока (уравнение Ильковича)	64
3.4.1.3. Уравнение катодной полярографической волны	67
3.4.1.4. Качественный полярографический анализ	68
3.4.1.5. Количественный полярографический анализ	70
3.4.1.6. Токи недиффузионного характера. Искажения полярограмм	73
3.4.1.7. Аппаратура в полярографии	77
3.4.2. Современные разновидности полярографии	79
3.4.2.1. Переменноточковая полярография	80
3.4.2.2. Импульсная и дифференциальная импульсная полярография	82
3.4.2.3. Осциллографическая (высокоскоростная) полярография	86
3.4.2.4. Циклическая полярография	89
3.5. Вольтамперометрия	92
3.5.1. Прямая вольтамперометрия	95

3.5.2.	Амперометрическое титрование.....	95
3.5.3.	Инверсионная вольтамперометрия.....	101
3.5.3.1.	Анодная инверсионная вольтамперометрия	103
3.5.3.2.	Катодная инверсионная вольтамперометрия	109
3.5.3.3.	Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия	110
3.5.3.4.	Аппаратура метода инверсионной вольтамперометрии	115
3.5.4.	Вольтамперометрия урана.....	122
3.5.4.1.	Электрохимическое поведение урана на ртутном электроде	122
3.5.4.2.	Полярографические методы определения урана	130
3.5.4.3.	Вольтамперометрическое определение урана.....	134
3.5.5.	Вольтамперометрия плутония.....	137
3.5.5.1.	Полярографическое определение плутония	138
3.5.5.2.	Вольтамперометрическое определение плутония	140
3.5.6.	Вольтамперометрия тория.....	141
3.6.	Кулонометрия.....	142
3.6.1.	Прямая кулонометрия	144
3.6.1.1.	Прямая потенциостатическая кулонометрия	144
3.6.1.2.	Прямая гальваностатическая кулонометрия	146
3.6.2.	Кулонометрическое титрование (косвенная кулонометрия)	147
3.6.3.	Кулонометры	151
3.6.4.	Кулонометрическое определение урана	154
3.6.5.	Кулонометрическое определение плутония	156
3.6.6.	Кулонометрическое определение тория	158
3.7.	Контрольные вопросы к разделу 3	159
3.8.	Лабораторный практикум по разделу 3	162
3.8.1.	Определение скорости электролитического восстановления уранила и концентрации урана в растворе	162
3.8.2.	Электролитическое осаждения диоксида урана из водных растворов	164
3.8.3.	Определение урана в растворе методом инверсионной вольтамперометрии	165
Список литературы.....		176

Предисловие

Рассмотренный в первой части пособия раздел электрохимических методов анализа «Потенциометрия» основан на измерении потенциалов электродов в отсутствии тока, т. е. на измерении *равновесных потенциалов*, и является термодинамической основой всех электрохимических процессов и методов анализа. В прямой потенциометрии (ионометрии) производится только измерение величины равновесного электродного потенциала без какого-либо вмешательства в систему и по его величине судят о содержании вещества. При потенциометрическом титровании концентрация ионов в двойном электрическом слое (ДЭС) и в объеме раствора изменяется добавлением реагентов, изменяющих концентрацию потенциал-определяющих ионов или степень их окисления за счет окисления, восстановления или перевода в трудно растворимые соединения. Величина потенциала электрода в потенциометрии лишь отражает изменение концентрации ионов

Эти методы являются *равновесными*, то есть процессы в электролитах (электролитическая диссоциация, гидролиз, сольватация и др.) и процессы на электродах (электрохимические реакции и характеризующие их обратимые электродные потенциалы) не зависят от времени и к ним применимы оба закона термодинамики. Поэтому соответствующие закономерности называются термодинамическими, а посвященный им раздел электрохимии – *термодинамикой электрохимических процессов*.

Для электродных процессов состояние равновесия характеризуется отсутствием электрического тока

Для того, чтобы в электрохимической системе начались электродные процессы, т. е. чтобы электрод являлся не индикатором, а инструментом воздействия на систему, необходимо сдвинуть (сместить) потенциал электрода по отношению к его равновесному значению, т. е. **поляризовать** электрод. Это можно сделать наложением внешней разности потенциалов к электродам электролитической ячейки или замкнуть гальванический элемент. В результате этого в электрохимической ячейке (гальваническом элементе или электролизёре) начнут происходить окислительно-восстановительные процессы, то есть протекать электрический ток. Это приведёт к изменению состава электролита, что является нарушением равновесия в системе.

3. Неравновесные электрохимические методы анализа

Неравновесные методы электрохимического анализа основаны на процессах электролиза определяемых ионов. К этой группе методов анализа относятся вольтамперометрия и полярография, кулонометрия и электрогравиметрия, которые базируются на закономерностях, связанных с протеканием электрического тока.

Процесс прохождения электрического тока силы не является равновесным, при этом явления, связанные с прохождением тока, зависят от времени и от силы тока, величину которого можно легко регулировать извне.

Раздел электрохимии, рассматривающий *неравновесные* процессы, протекающие на электродах во времени, называется *кинетикой электрохимических (электродных) процессов* или просто *электрохимической кинетикой*.

Электрохимическая кинетика основывается как на общих положениях химической кинетики, так и на частных закономерностях, характерных только для электрохимических процессов. Специфичность электрохимических процессов заключается в следующем.

1. Электрохимическим путем можно проводить и такие реакции, которые химическим путем при обычной температуре не идут (например, реакция разложения воды при обычной температуре не идет, а электролизом вода легко разлагается). Самопроизвольные реакции всегда сопровождаются уменьшением свободной энергии; электрохимическим же путем можно проводить реакции, сопровождающиеся увеличением свободной энергии, т. е. возможности электросинтеза шире, чем возможности обычного химического синтеза. Необходимая свободная энергия доставляется системе извне в виде энергии электрического тока.

2. Суммарную скорость электрохимического процесса можно не только легко определить по величине силы тока, протекающего в цепи, но и регулировать путем изменения силы тока.

3. Скорость электрохимического процесса зависит от ЭДС и весьма существенно зависит от условий диффузии ионов. Диффузия ионов часто оказывает определяющее влияние на скорость электродного процесса.

Пред изложением конкретных методов анализа необходимо рассмотреть явления, возникающие при прохождении тока через электрохимическую ячейку, и прежде всего – ознакомиться с понятиями "*поляризация электродов*" и "*перенапряжение*".

3.1. Явления, возникающие при прохождении тока через электрохимическую ячейку

Для того, чтобы начала протекать электродная реакция, к рабочему электроду необходимо приложить дополнительный потенциал. В этом случае в ячейке начнёт протекать электрический ток и о скорости реакции можно судить по величине тока. Это обусловлено тем, что электрохимические процессы в отличие от обычных химических процессов имеют специфическую особенность: в них одним из реагентов или продуктов химической реакции являются *свободные электроны* и именно количество электронов, участвующих в каждом элементарном акте реакции в единицу времени, определяет ее скорость. При этом электрохимические процессы – это процессы в гетерогенных системах на границе раздела фаз «электролит – электрод», а скорость гетерогенных реакций пропорциональна величине поверхности. Поэтому определяющей характеристикой для скорости электрохимических реакций является величина *плотности тока* i :

$$i = \frac{I}{S}, \quad (3.1)$$

где I сила тока, протекающего в электрохимической системе, S – площадь поверхности электрода.

Тогда скорость электрохимического процесса $r_{\text{эхп}}$ определяется как:

$$r_{\text{эхп}} = i/zF$$

где z – число электронов, обеспечивающих протекание электродной полуреакции, F – постоянная Фарадея.

Скорость электрохимических процессов выражается в единицах плотности тока (A/cm^2).

Важным обстоятельством (особенно для вольтамперометрии) является то, что скорости анодного и катодного процессов могут существенно различаться за счет различия в площадях поверхностей электродов.

3.1.1. Поляризация электродов и перенапряжение

Взаимосвязь скорости электродных процессов и потенциала электродов наглядно проявляется в электролизере при катодном осаждении и анодном растворении меди. Электролизер (рисунок 3.1) состоит из двух медных электродов, помещенных в раствор $CuSO_4$. К электролизеру подводится ток из внешней цепи от источника тока G . Электрическая цепь содержит выключатель 1 и амперметр 2. Реостат 3 позволяет регу-

лизовать силу тока в цепи, т. е. скорость процессов на электродах.

При разомкнутой внешней цепи на обоих электродах протекают одинаковые равновесные процессы:

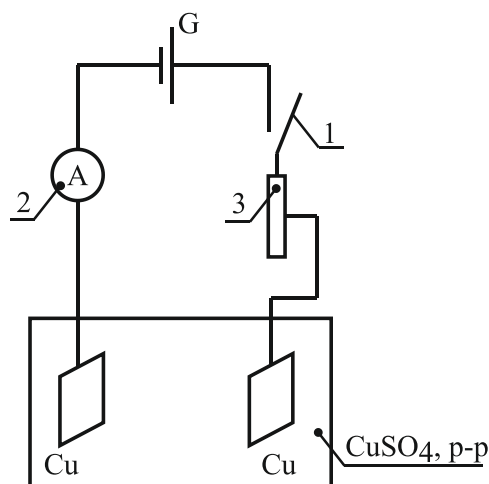


Рис. 3.1. Схема электролиза для осаждения и растворения

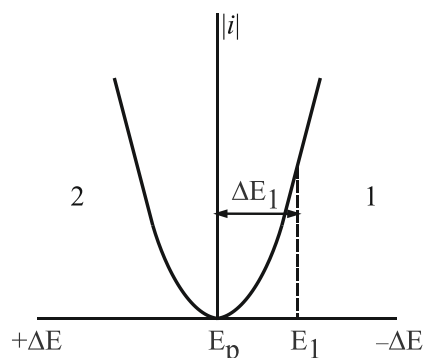
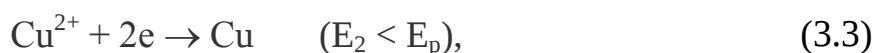


Рис. 3.2. Зависимость абсолютной величины тока от потенциала электрода:

1 – катодная область,
2 – анодная область,
 E_p – равновесный потенциал,
 E_1 – рабочий потенциал

Потенциалы электродов E при этом соответствует равновесному значению E_p ($E = E_p$). Если с помощью выключателя замкнуть цепь, то равновесие нарушается. Потенциал первого электрода E_1 становится отрицательнее равновесного ($E_1 < E_p$), а потенциал второго электрода E_2 возрастает ($E_2 > E_p$). На отрицательном электроде будет происходить выделение металлической меди:



а на положительном – растворение меди:



При прохождении электрического тока через электролит вследствие высокой энергии активации разряда частиц на электродах происходят сдвиги потенциалов электродов ΔE от равновесного значения (рис. 3.2). Видно, что более высокой плотности тока i соответствует большее изменение электродных потенциалов ΔE . Для характеристики взаимосвязи ΔE и i введено понятие **поляризации** электрода.

Поляризацией электрода называют изменение потенциала электрода под действием электрического тока

Это понятие характеризует взаимосвязь сдвига потенциала ΔE и плотности тока i .

Величину поляризации электрода ΔE рассчитывают как модуль разности между значением потенциала электрода под током E_i и значением равновесного потенциала E_p :

$$\Delta E = | E_i - E_p | \quad (3.5)$$

Когда говорят о величине поляризации, обычно имеют в виду только модуль этой величины, без учета знаков. Но поскольку поляризация электрода может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, то различают соответственно *катодную* и *анодную поляризации* – смотря по тому, в каком направлении сдвинут потенциал от стационарной величины. В рассматриваемом примере ΔE_1 характеризует затраты подводимой электрической энергии на выделение меди на первом электроде (катоде), а ΔE_2 – затраты энергии на растворение меди на втором электроде (аноде). Так как при наложении катодного тока потенциал смещается в отрицательную сторону, а при наложении анодного – в положительную, то *катодная электродная поляризация всегда отрицательна, а анодная всегда положительна*:

$$\Delta E_k = E_{ik} - E_p < 0; \quad \Delta E_a = E_{ia} - E_p > 0,$$

то есть потенциалы находящихся под током катода и анода равны:

$$\text{– потенциал анода} \quad E_a = E_p + \Delta E_a;$$

$$\text{– потенциал катода} \quad E_k = E_p - \Delta E_k.$$

Физический смысл величины ΔE связан с затратой электрической энергии на проведение электродной реакции. Согласно законам электротехники, потери электрической мощности P на единицу поверхности электрода составляют:

$$P = i(\Delta E_1 + \Delta E_2) \quad (3.6)$$

В нашем примере ΔE_1 характеризует затраты подводимой электрической энергии на выделение меди на первом электроде, а ΔE_2 – затраты энергии на растворение меди на втором электроде. Если на одном электроде одновременно протекает несколько процессов, то величина P характеризует общую затрату электрической энергии на все процессы. Очевидно, что здесь идет речь о затрате энергии в неравновесных процессах.

Таким образом, поляризация электрода – необходимое условие протекания электродного процесса. Кроме того, от ее величины зависит

скорость электродного процесса: чем сильнее поляризован электрод, тем с большей скоростью протекает на нем соответствующая полуреакция.

Графические зависимости $E-i$ (рисунок 3.2) называют *поляризационными кривыми*. Фактически это ни что иное как *вольтамперные характеристики* электродов. Их анализ является одним из основных методов исследования электродных процессов.

Необходимо отметить, что при построении поляризационных кривых часто руководствуются историческими традициями и прецедентами. Так, положительный потенциал электрода может откладываться влево от начала координат, а отрицательный – вправо (как на рисунке 3.2). Аргумент часто располагают не по оси абсцисс, а по оси ординат.

Из уравнения для ЭДС гальванического элемента

$$E_{ГЭ} = E_k - E_a - IR$$

следует, что при постоянных E_k и E_a зависимость между током и потенциалом должна быть линейной. В реальных условиях это выполняется лишь при очень малых токах, а затем наблюдается отклонение от линейной зависимости. Это означает, что прохождение тока вызывает изменение потенциала одного или обоих электродов, т. е. их поляризацию.

На рисунке 3.3 приведены зависимости *ток – потенциал* (поляризационные кривые) для идеально поляризуемого (ток не зависит от потенциала в широком интервале) и идеально неполяризуемого (потенциал не зависит от протекающего через ячейку тока) электродов. Электроды, близкие к идеально неполяризуемым, применяют в качестве электродов сравнения (хлоридсеребряный, каломельный).

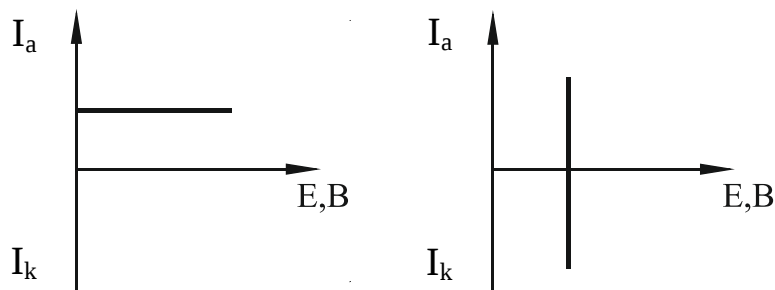


Рис. 3.3. Поляризационные кривые для идеально поляризуемого (а) и идеально неполяризуемого (б) электродов

Для экспериментального определения величины поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности протекающего через электрод тока. Типичная поляризационная кривая зависимости плотности тока от потенциала представлена на рисунке 3.4 (здесь

необходимо обратить внимание на взаимное расположение анодного и катодного токов относительно направления развёртки потенциала). Электроды являются «идеально неполяризуемыми» в интервале линейной зависимости; за указанными пределами наблюдается поляризация, выражающаяся в отклонении от идеальной прямой. Величину поляризации электрода можно определить по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p .

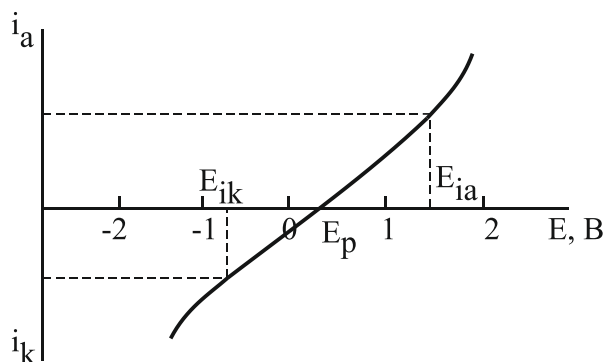


Рис. 3.4. Поляризационная кривая

Из поляризационной кривой следует, что для получения большего значения силы тока необходимо большее отклонение потенциала от его равновесного значения. Следовательно, скорость электрохимической реакции может быть увеличена путем повышением поляризации электрода.

Любой электродный процесс представляет собой сложную гетерогенную реакцию, состоящую из ряда последовательных стадий. В общем случае для отдельно взятой частицы, находящейся в глубине раствора, они могут быть представлены следующей схемой:

- 1) *перенос* из глубины раствора к поверхности электрода (в результате диффузии, миграции и конвекции),
- 2) *химическая реакция* превращения гидратированного или комплексного иона в ион-реагент (т. е. дегидратация иона или отщепление части лигандов),
- 3) *электрохимический процесс*, т. е. перенос заряда через границу металл/раствор, и, возможно,
- 4) *кристаллизация* (или в общем случае фазообразование) — образование зародышей и рост новой фазы, если таковая образуется в результате электрохимического процесса.

Между стадиями 3 и 4 может иметь место и стадия *поверхностной диффузии*, если процесс переноса заряда имеет место не в той же точке поверхности, где данная частица встраивается в кристаллическую решетку.

По крайней мере на некоторых из стадий реакция может протекать по двум или нескольким параллельным путям. Число стадий каждой электрохимической реакции зависят от ее природы.

Если бы все эти стадии протекали мгновенно, то потенциал электрода при прохождении тока не изменялся бы и, соответственно, поляризация была бы равна нулю. Однако все стадии протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию и в целом для ее ускорения необходимо изменение потенциала электрода, то есть поляризация.

Из химической кинетики известно, что скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Эти же представления справедливы и в случае электрохимических процессов. Стадия, определяющая скорость всего электродного процесса, называется *замедленной* или *лимитирующей стадией*. Именно замедленность той или иной стадии является непосредственной причиной поляризации электрода. Если известна природа замедленной стадии, то есть ясна причина, обуславливающая появление поляризации, то вместо термина «поляризация» используют термин (*электродное*) **перенапряжение** (η).

В зависимости от природы замедленной стадии можно говорить о различных видах перенапряжения. Как сказано выше, одной из обязательных стадий любого электродного процесса является транспортировка участников реакции – их доставка (или отвод) к границе раздела электрод/ электролит. Если эта стадия протекает заторможенно, то концентрации (или активности) всех (или некоторых) участников реакции вблизи электрода в результате протекания тока станут иными по сравнению с их первоначальными концентрациями. Поэтому в связи с тем, что электродный потенциал определяется составом раствора у поверхности электрода, то из-за изменения состава раствора изменится и потенциал, т. е. появится поляризация электрода.

<i>Перенапряжение – это поляризация электрода, обусловленная замедленным протеканием вполне определенной стадии суммарного электродного процесса.</i>
<i>Перенапряжение является частным случаем более общего понятия поляризации.</i>
<i>Термин поляризация и его различные производные (поляризованный, поляризуемый и неполяризуемый электроды) используется независимо от того, по какой причине происходит отклонение потенциала</i>

Замедленное протекание собственно химической стадии реакции, предшествующей или следующей за актом разряда, также приводит к изменению концентраций (активностей) участников электродной реак-

ции вблизи поверхности электрода, что приводит к соответствующим изменениям потенциала электрода, т. е. к появлению поляризации.

В общем случае для суммарной (общей) электродной реакции поляризация электрода складывается из двух составляющих: *концентрационной* поляризации ΔE_c и *активационной (кинетической)* поляризации $\Delta E_{акт}$):

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_{акт} \quad (3.7)$$

Если лимитирующей стадией является массоперенос, то возникает концентрационная поляризация. В случае замедленного разряда-ионизации возникает активационная (кинетическая) поляризация.

Рассмотрим эти составляющие подробнее.

Поляризацию, вызванную торможением на стадиях транспортировки и химического превращения, можно назвать *концентрационной поляризацией* ΔE_c .

Концентрационная поляризация обусловлена замедленным переносом исходных или конечных компонентов протекающих на электроде реакций. В результате этого концентрации исходных веществ в зоне реакции понижаются, а конечных – повышаются. Это смещает равновесие в сторону обратной реакции. Приложение дополнительной разности потенциалов (поляризация) увеличивает скорость переноса компонентов и компенсирует нежелательные процессы. Концентрационная поляризация уменьшается при перемешивании раствора, т. к. это ускоряет выравнивание концентраций компонентов на поверхности электродов.

Если лимитирующей стадией является транспортировка вещества (при этом все остальные стадии протекают обратимо), то этот случай отвечает *перенапряжению транспортировки* или (что менее точно) *диффузионному перенапряжению* η_d .

Если лимитирующей стадией является собственно химическое превращение (при этом все остальные стадии протекают обратимо), то этот вид концентрационной поляризации называют *перенапряжением химической реакции* η_p (или *химическим* η_x , или *реакционным перенапряжением*).

Таким образом, можно записать:

$$\Delta E_c = \eta_d + \eta_p \quad (3.8)$$

Далее рассмотрим вторую составляющую – *активационную* поляризацию (часто её называют *кинетической* или *электрохимической* поляризацией). Она характеризуется величиной дополнительной энергии, которую необходимо сообщить электроду в случае, когда скорость переноса электронов мала.

Как уже подчеркивалось, любой электродный процесс наряду с другими составляющими стадиями включает в себя хотя бы одну стадию, связанную с переходом электронов через границу раздела «электрод – электролит» (стадия разряда-ионизации). Электродную поляризацию, вызванную замедленным протеканием этой стадии, принято называть *электрохимическим (кинетическим) перенапряжением $\eta_{\text{э}}$* , поскольку именно стадия перехода электронов является собственно электрохимическим актом. Для описания этого вида перенапряжения широко используются также термины *активационное перенапряжение, перенапряжение перехода и перенапряжение разряда*.

Наконец, замедленность стадии образования новой или разрушения старой фазы (например, построения или разрушения кристаллической решетки, образование газовой фазы – водорода, кислорода, хлора и др.) соответствуют *фазовому перенапряжению $\eta_{\text{ф}}$* .

В возникновении электрохимического и фазового перенапряжения основную роль играет изменение энергии активации соответствующего процесса.

Электрохимическое и фазовое перенапряжение часто объединяют под общим названием *активационная поляризация $E_{\text{акт}}$* :

$$\Delta E_{\text{акт}} = \eta_{\text{э}} + \eta_{\text{ф}} \quad (3.9)$$

В общем случае смещение потенциала электрода под током от равновесного значения представляет собой результат наложения всех видов перенапряжения, т. е.

$$\Delta E = \Delta E_{\text{с}} + \Delta E_{\text{акт}} = \eta_{\text{д}} + \eta_{\text{р}} + \eta_{\text{э}} + \eta_{\text{ф}} \quad (3.10)$$

Следует иметь в виду, что уравнение (3.10), представляющее электродную поляризацию как простую сумму различных видов перенапряжения, является в определённой мере формальным, поскольку их нельзя рассматривать как совершенно независимые величины.

Кроме этого, в зависимости от концентрации, температуры, плотности тока и ряда других факторов, отдельные стадии характеризуются различными скоростями их протекания и при определенных условиях каждая из них может стать лимитирующей.

В общем случае смещение потенциала электрода под током от равновесного значения является результатом наложения всех видов перенапряжения. Однако можно найти такие электродные процессы или создать такие условия, при которых преимущественное значение имеет лишь один вид перенапряжения.

Таким образом, поляризация электрода – необходимое условие протекания электродного процесса. Кроме того, от ее величины зависит скорость электродного процесса: чем сильнее поляризован электрод, тем с большей скоростью протекает на нем соответствующая полуреакция.

3.1.2. Роль поляризационных явлений

В электрохимии поляризационные явления играют важную роль. С одной стороны, поляризация электродов при прохождении тока приводит к затратам электрической энергии, а с другой – позволяет осуществить процессы, термодинамически менее предпочтительные.

Рассмотрим – на что расходуется эта электрическая энергия.

Электрическая энергия, связанная с поляризацией электродов, отчасти рассеивается в виде теплоты в окружающую среду. Однако она может переходить в потенциальную химическую энергию продуктов реакции. Переход электрической энергии в теплоту в электролитических ячейках – невыгодное явление. В гальванических элементах (химических источниках тока) потери энергии за счет поляризации электродов также нежелательны, так как они снижают даваемое источником напряжение.

Вместе с тем, высокое значение ΔE в электролизерах иногда позволяет получать ценные энергоемкие продукты. В подобных случаях затраты электрической энергии на создание высоких значений ΔE оправданы и являются экономически целесообразными. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

В ячейке, показанной на рисунке 3.1, нового продукта не образуется – медь растворяется и столько же меди осаждается на другом электроде. Поэтому здесь вся электроэнергия переходит в тепло. Иначе обстоит дело при получении новых веществ на электродах.

Возможность протекания реакций восстановления на катоде или окисления на аноде термодинамически определяется равновесными значениями соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов. Чем сильнее восстанавливающая способность получаемого вещества, тем более отрицательный потенциал катода необходимо создать для его образования. Напротив, для образования сильного окислителя нужен достаточно положительный потенциал анода. В этих случаях электроэнергия частично переходит в энергию продуктов. Способность электрохимических процессов превращать электрическую энергию в потенциальную энергию продуктов реакции позволяет на практике получать высокоактивные химические элементы (натрий, калий, хлор, фтор и др.).

Для иллюстрации положительной роли перенапряжения (частный случай поляризации) рассмотрим процесс получения хлора.

Реакцию получения хлора проводят на аноде в насыщенном растворе NaCl. Возьмем в качестве материала электродов платину, т. е. систему NaCl|Pt. В водном растворе NaCl на инертном платиновом аноде возможно одновременное протекание двух процессов: выделения хлора



и выделения кислорода



Как следует из определения, в отличие от поляризации ΔE , перенапряжение характеризует *только одну* из электродных реакций. Подчеркнём, что *термин «перенапряжение» относится не к электроду, а именно к процессу*. В нашем случае можно говорить о перенапряжении выделения хлора или о перенапряжении выделения кислорода. Каждый из этих процессов имеет свой равновесный потенциал E_p . Поэтому при одном и том же потенциале электрода под током E , каждая из этих двух реакций имеет свою величину перенапряжения η .

Рассмотрим использование величин перенапряжений η для выбора условий электролиза. В рассматриваемой системе нам нужно создать такие условия, при которых скорость основной реакции выделения хлора была бы много больше скорости выделения кислорода. На рис. 3.5

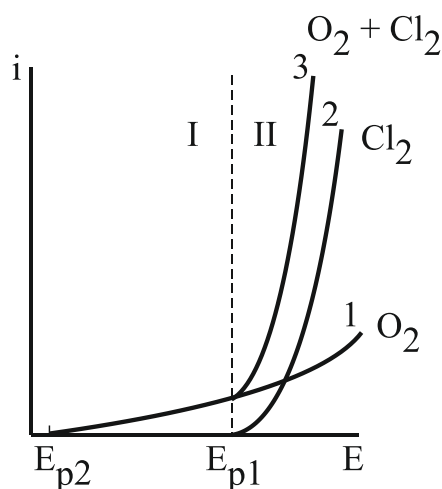


Рис. 3.5. Поляризационные кривые выделения хлора и кислорода

представлены поляризационные кривые в координатах потенциал — плотность тока ($E - i$). Кривая 1 относится к процессу выделения хлора, а кривая 2 — к процессу выделения кислорода. Кривая 3 является суммарной и соответствует общему измеряемому току.

Отрицательнее потенциала E_{p1} она совпадает с кривой 2, так как выделения хлора в этих условиях не происходит.

Для кривой 3 плотность тока i при постоянном потенциале электрода определяется суммой

$$i_{\text{общ}} = i_1 + i_2,$$

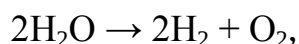
здесь величина $i_{\text{общ}}$ – общая плотность тока на электроде, а слагаемые i_1 и i_2 характеризуют соответственно скорости выделения хлора и кислорода.

Учитывая равновесные потенциалы реакций выделения хлора и кислорода ($E_{p1} = +1,33 \text{ В}$ и $E_{p2} = +0,82 \text{ В}$), можно сделать вывод, что на аноде термодинамически более легко выделяется кислород, а не хлор.

Действительно, при низких плотностях тока в границах области I, до потенциала E_{p1} на платиновом электроде выделяется только кислород. В этих условиях $i = i_2$. Только при потенциалах положительнее $+1,33 \text{ В}$ может начаться совместное выделение хлора и кислорода (область II).

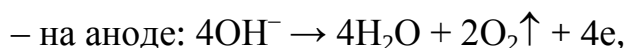
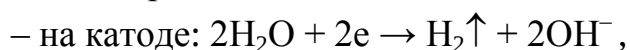
Каждому значению электродного потенциала соответствует свое соотношение скоростей (плотностей тока) выделения хлора и кислорода i_1 и i_2 . Сопоставляя величины i_1 и i_2 , можно оценить наиболее выгодные условия электролиза, при которых $i_1 \gg i_2$. Реально в промышленности используют высокие плотности тока, повышенную температуру раствора и графитовые или металлооксидные аноды. Для этих анодов, как и для платинового анода, величина η при выделении хлора минимальна. В результате при $i_{\text{общ}} = 1000 \text{ А/м}^2$ на выделение кислорода расходуется только около 4% тока, а остальная его часть идет на выделение хлора. Решающую роль в таком выгодном распределении тока играет уже не термодинамика, а кинетика: хлор выделяется более быстро, чем кислород. Важно понять, что на электродах из других материалов картина может оказаться другой.

Роль электродных материалов в поляризационных явлениях можно продемонстрировать на процессе электролитического разложения воды. Здесь основные электродные процессы при электролизе – выделение водорода на катоде и кислорода на аноде по суммарной реакции



при этом основные реакции будут определяться pH среды:

в щелочной среде:



в кислой среде:

– на катоде: $2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$,

– на аноде: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$.

К материалам для электродов предъявляется требование – перенапряжение выделения водорода и кислорода на них должно быть по возможности мало. Выбор материалов электродов диктуется необходимостью снижения непроизводительного расхода электроэнергии на поляризацию электродов.

Как видно на рис. 3.6 наилучшим катодным материалом является платинированная платина, однако из-за высокой стоимости и нестойкости губчатого слоя в качестве электродного материала её не применяют.

На рис. 3.7 приведены анодные поляризационные кривые выделения кислорода из щелочного раствора, из которых следует, что на металлах группы железа перенапряжение выделения кислорода также невелико. Следовательно, эта группа металлов вполне пригодна в качестве материалов не только для катодов, но и для анодов.

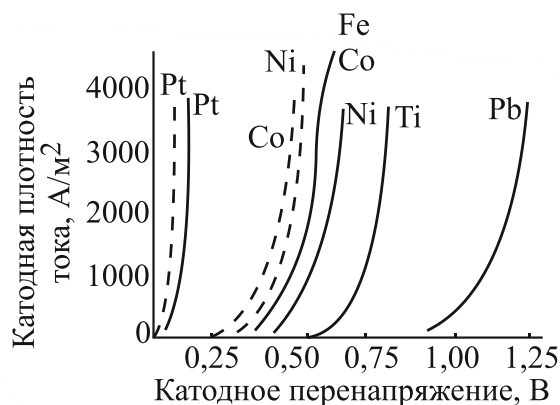


Рис. 3.6. Поляризационные кривые выделения водорода на некоторых металлах из раствора NaOH (16 % масс.):
— - при 25 °C; - - - при 80 °C.

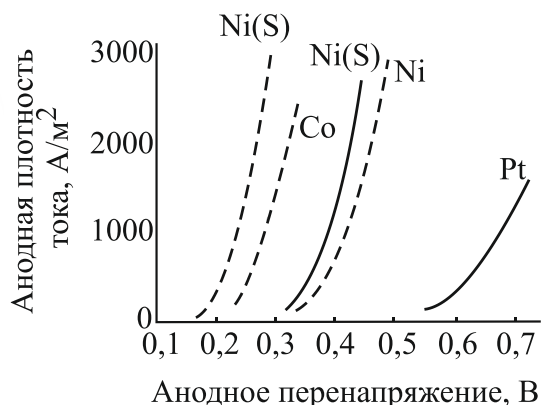


Рис. 3.7. Поляризационные кривые выделения кислорода на некоторых металлах из раствора NaOH (16 мас.%) при 25 °C (Ni(S) – содержащее серу никелевое покрытие)

Таким образом, поляризация играет важнейшую роль в электрохимических процессах и имеет двойственный характер.

С одной стороны, поляризация приводит к бесполезной трате электрической энергии, поскольку снижает полезное напряжение химического источника тока и повышает напряжение, которое необходимо приложить к электролизёру при проведении электролиза.

С другой стороны, в некоторых случаях благодаря поляризации исключается возможность протекания нежелательных побочных процес-

сов. Так, из-за поляризации, затрудняющей электролитическое выделение H_2 и O_2 из H_2O , можно в водных растворах достичь ЭДС источников тока 2,0–2,2 В, что существенно превышает термодинамически равновесное значение 1,23 В.

Кроме этого, выше было показано, что в реальных электролитических ячейках водород на катоде выделяется при потенциалах гораздо более отрицательных, чем равновесный потенциал водородного электрода (при определенном значении pH раствора). Это дает возможность при больших плотностях тока выделять из водных растворов металлы, потенциалы которых в стандартных условиях гораздо более отрицательнее, чем потенциал водородного электрода (Ni , Cd , Zn , Cr и т. д.).

3.1.3. Обратимость неравновесных систем

При рассмотрении обратимости равновесных систем мы отмечали, что для них критерием обратимости служит подчинение зависимости потенциала от концентрации уравнению Нернста. Для неравновесных систем в условиях протекания тока ($I \neq 0$) критерий обратимости будет иным. Рассмотрим обратимость неравновесных систем.

Прежде всего кратко сформулируем причины отклонения потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока:

1 – для протекания тока необходимо преодолевать сопротивление ионов двигаться к катоду или к аноду; возникающее омическое падение напряжения IR изменяет потенциал электрода;

2 – при протекании тока соотношение концентраций на поверхности электрода c_{ox}^s/c_{red}^s изменяется по сравнению с соотношением концентраций в объеме раствора c_{ox}^o/c_{red}^o вследствие этого потенциал электрода также изменяется по сравнению с равновесным, то есть происходит концентрационная поляризация;

3 – в случае, если скорость стадии переноса электрона мала, то возникает рассмотренная выше активационная (электрохимическая, кинетическая) поляризация (перенапряжение) и для преодоления энергетического барьера протекающей на электроде реакции ему нужно сообщить дополнительную энергию.

Фарадеевский ток в электролитической ячейке возникает в результате трёх последовательных стадий:

1) массоперенос (диффузия) окисленной или восстановленной (Ox или Red) форм к электроду;

2) электрохимическая стадия, т. е. восстановление окисленной формы или окисление восстановленной формы на поверхности электрода;

3) массоперенос (диффузия) продукта электрохимической стадии от поверхности электрода в глубину раствора.

Каждая из этих стадий характеризуется своей скоростью:

- r_{ox} – скорость массопереноса окисленной формы к электроду;
- r_{red} – скорость массопереноса восстановленной формы от электрода;
- r_s – скорость электрохимической стадии.

Скорости массопереноса r_{ox} и r_{red} зависят от природы окисленной и восстановленной форм, их концентрации и температуры. Скорость электрохимической стадии изменяется в широких пределах в зависимости от природы электрохимической системы Ox/Red , а также зависит от концентрации и потенциала электрода.

В соответствии с общими положениями химической кинетики общую скорость реакции определяет скорость самой медленной стадии.

Электрохимически обратимой системой (или электродным процессом) называют систему, для которой скорость переноса электронов намного превышает скорости процессов массопереноса

– в этом случае имеет место преимущественно концентрационная поляризация: $(r_{ox} \approx r_{red}) \ll r_s$.

Электродный процесс протекает необратимо, если стадия переноса электронов лимитирует скорость электродного процесса

– здесь в наибольшей степени проявляется активационная (электродная, кинетическая) поляризация: $r_s \ll (r_{ox} \approx r_{red})$.

*Если скорости всех трёх стадий (диффузии и переноса электронов) сравнимы, то электродный процесс называют **квазиобратимым***

Для обратимых электродных процессов соотношение между фарадеевским током и потенциалом электрода показывают поляризационные кривые, приведённые на рисунке 3.8.

Здесь верхняя пунктирная линия изображает зависимость $(I - E)$ для раствора, содержащего только окисленную форму окислительно-восстановительной системы, нижняя пунктирная линия – аналогичную зависимость для раствора, содержащего только восстановленную форму; в первом случае в ячейке протекает катодный ток I_k , во втором – анодный I_a . Сплошной линией показана зависимость $(I - E)$ для раствора, содержащего и окисленную и восстановленную формы.

В последнем случае при некотором потенциале ток становится равным нулю, но это не означает, что электродные процессы не протекают.

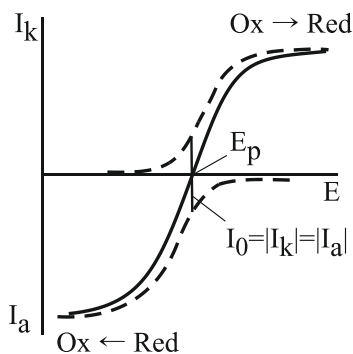


Рис. 3.8. Поляризационная кривая для обратимой окислительно-восстановительной системы в условиях максимального проявления концентрационной поляризации

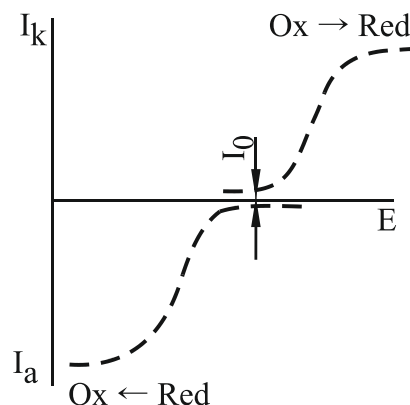


Рис. 3.9. Поляризационная кривая для необратимой окислительно-восстановительной системы

Это означает лишь то, что в этот момент катодная ($Ox \rightarrow Red$) и анодная ($Red \rightarrow Ox$) реакции протекают на электроде с равными скоростями, поэтому $I_k = I_a$ и суммарный ток во внешней цепи равен нулю. Потенциал, при котором $I_k = I_a$, и является *равновесным* E_p , а ток $I_0 = |I_k| = |I_a|$, называют *током обмена*. Для обратимых окислительно-восстановительных систем (электродных процессов) именно большая величина тока обмена является отличительным признаком. Кроме этого, видно, что достаточно лишь немного сместить потенциал электрода в ту или иную сторону от равновесного, чтобы на электроде с заметной скоростью пошёл анодный или катодный процесс (во внешней цепи протекет заметный ток). Это означает, что

обратимый электродный процесс протекает практически без перенапряжения

Рассматриваемая кривая (сплошная) показывает, что здесь четко фиксируется точка, где скорости полуреакций окисления и восстановления равны ($|I_k| = |I_a|$) и, следовательно, по этой кривой легко измерить равновесный потенциал. Ниже будет показано, что такие поляризационные кривые используют в различных электрохимических методах.

Иная картина наблюдается на рисунке 3.9, где приведены поляризационные кривые для необратимой окислительно-восстановительной системы. В таких системах ток обмена очень мал и это является их отличительным признаком. В этом случае для того, чтобы процессы окисления или восстановления протекали с заметной скоростью, электроду нужно сообщить дополнительную энергию (значительно существеннее сместить потенциал соответственно в положительную или отрицательную стороны от равновесного, то есть электрод нужно сильнее поляризовать). Это указывает на то, что

*необратимый электродный процесс протекает
со значительным перенапряжением*

Необратимые системы нельзя использовать в методах, основанных на измерении равновесного потенциала. Эти системы неудобны и для методов, основанных на измерении тока.

3.1.4. Измерение электродных потенциалов под током

Напомним, что измеряемый электродный потенциал в электрохимической цепи при отсутствии в цепи электрического тока отвечает равновесному значению ЭДС ячейки.

В том случае, когда через электрод проходит электрический ток, необходимо использовать *трехэлектродную электрохимическую ячейку* (рисунок 3.10). Использование такой ячейки позволяет изучать зависимость скорости процесса (величину тока) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим электродом (Р.Э.).

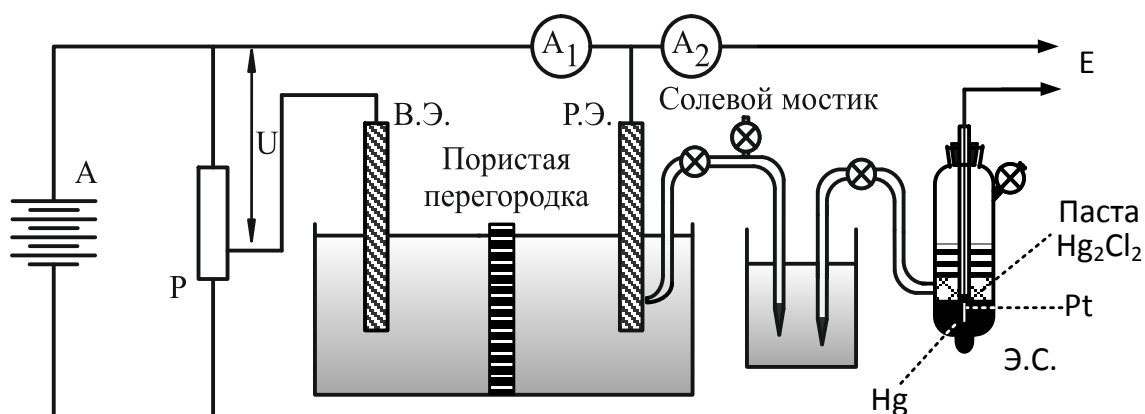


Рис. 3.10. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки:
 А – аккумулятор; A_1 и A_2 – гальванометры; Р – делитель напряжения;
 В.Э. – вспомогательный электрод; Р.Э. – рабочий электрод;
 Э.С. – электрод сравнения (каломельный или хлорид-серебряный);
 U – напряжение в поляризующей цепи; E – напряжение в измерительной цепи

Для пропускания тока между рабочим и вспомогательным электродами необходимо приложить напряжение U , например, с помощью делителя напряжения Р. При этом величина скачка потенциала на границе электрод/раствор изменится в направлении противодействия протеканию электрического тока. Это смещение, вызываемое тем, что электрохимические реакции протекают на электроде с конечными скоростями, получило название поляризации электрода. По мере роста тока, протекающего в цепи, поляризация электрода также будет возрастать. Металлические электроды и раствор определяют внутреннее сопротивление

цепи $R_{\text{цепи}}$. Сопротивлением металлических электродов, удельное сопротивление которых составляет 10^{-8} – 10^{-5} Ом·м, можно пренебречь.

При прохождении тока I в растворе, удельное сопротивление которого 10^{-4} – 10^{-2} Ом·м, возникает омическое падение потенциала $E_{\text{ом}} = IR_{\text{цепи}}$. Таким образом, при пропускании через электрохимическую цепь тока напряжение U на концах цепи равно:

$$U = E^0 + |\Delta E_{\text{Р.Э.}}| + |\Delta E_{\text{В.Э.}}| + IR_{\text{цепи}}, \quad (3.13)$$

где $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$ и $\Delta E_{\text{В.Э.}}$ – электрохимическая поляризация электродов.

Так как при изменении тока, текущего в цепи, в правой части этого уравнения независимо изменяются три величины, то измеряемая величина U не может быть использована для характеристики состояния отдельного электрода. Чтобы измерить поляризацию отдельного электрода, используют трехэлектродную электрохимическую ячейку (рисунок 3.10), позволяющую определить $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$. Скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток в цепи рабочего и вспомогательного электродов. В измерительной цепи A_2 ток практически равен нулю (при использовании электрометрического усилителя или катодного вольтметра с высоким входным сопротивлением), поэтому подключение этой цепи не отражается на величине потенциала рабочего электрода. Между тем, поскольку в цепи A_1 течет ток, то существует отличная от нуля разность потенциалов между металлом рабочего электрода и точкой раствора, в которой находится кончик мостика, соединяющего Р.Э. и Э.С. Чтобы свести к минимуму вклад омического падения потенциала в величину измеряемой поляризации рабочего электрода, оттянутый конец такого солевого мостика (называемый *капилляром Лuggина*) подводят как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Таким образом, измеряемая в цепи A_2 разность потенциалов E складывается из трех скачков потенциала (на границах рабочий электрод/раствор, электрод сравнения/раствор, металл рабочего электрода/металл электрода сравнения) и омического падения потенциала между рабочим электродом и кончиком капилляра Лuggина. При изменении тока в цепи A_1 изменяются потенциал на границе рабочий электрод/раствор и омическое падение потенциала. Если последнее удастся измерить или рассчитать, то при помощи трехэлектродной ячейки можно найти изменение потенциала Р.Э. (но не его абсолютное значение).

Рабочий электрод в трехэлектродной ячейке (рисунке 3.10) в зависимости от приложенного к нему потенциала может являться как катодом, так и анодом. Электрод из металла M в растворе соли того же металла является анодом, если его потенциал выше равновесного потенциала E_p системы M^{z+}/M . Соответственно, он является катодом при $E < E_p$.

При пропускании тока как на рабочем, так и на вспомогательном электродах протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате чего может изменяться состав раствора. Продукты реакций, протекающих на вспомогательном электроде, могут при попадании в зону рабочего электрода взаимодействовать с ним и вызывать изменение его потенциала и (или) претерпевать обратное превращение. Чтобы избежать этого, необходимо исключить смешивание растворов, контактирующих с рабочим и вспомогательным электродами. Для этого используется электрохимическая ячейка с разделенными пространствами, в которой сосуды рабочего и вспомогательного электродов разделены пористой перегородкой или краном. В последнем случае электрический контакт осуществляется через тонкий слой раствора на стенках крана.

Так как составы растворов, находящихся в сосудах электрода сравнения и рабочего электрода, могут отличаться, то в цепи измерения потенциала появляется диффузионный скачок потенциала, вклад которого в измеряемую величину E элиминируют (исключают) при помощи солевого мостика.

Для задания и измерения потенциала и тока в электрохимической ячейке в настоящее время вместо аккумулятора и делителя напряжения используют потенциостат. Этот прибор имеет высокоомный электрометрический усилитель и встроенный прецизионный вольтметр для измерения потенциала рабочего электрода (далее – E), прецизионный амперметр для измерения тока в цепи рабочего и вспомогательного электродов (A_1), а также усилитель напряжения, автоматически регулирующий величину U так, чтобы измеряемый потенциал рабочего электрода E был равен задаваемому опорному значению. Для задания опорного значения потенциала используется программатор, генерирующий на выходе изменение напряжения по определенной программе. В современных моделях приборов потенциостат и программатор, как правило, совмещены в одном устройстве и управляются компьютером.

3.2. Закономерности процессов электролиза

Все неравновесные методы электрохимического анализа основаны на электролитических процессах, поэтому необходимо рассмотреть общие закономерности этих процессов и их особенности.

Электролиз – это совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах, помещенных в электролит, при прохождении через него электрического тока от внешнего источника.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую энергию, сопровождающееся разложением растворенного или расплавленного вещества или воды.

Электролиз представляет собой довольно сложную совокупность процессов, к которым относятся: миграция ионов (положительных – к катоду, отрицательных – к аноду); диффузия ионов, разряжающихся на электроде; химические реакции, предшествующие электрохимической реакции; собственно электрохимические реакции разряда-ионизации; вторичные химические реакции продуктов электролиза между собой, с веществом электролита и электрода; отвод продуктов реакции.

Электролитические процессы классифицируют следующим образом:

- электроосаждение металлов из водных растворов и расплавов – получение металлов (литий, натрий, калий, бериллий, магний, цинк, алюминий, медь и др.); рафинирование металлов (медь, серебро, золото и т. д.); получение металлических сплавов; нанесение гальванических покрытий; обработка поверхностей металлов (размерная обработка металлов, оксидирование, электрополирование, очистка поверхности);

- электролиз водных растворов без выделения металлов – получение неорганических веществ (водорода, кислорода, хлора, и т.д.);

- электросинтез органических и неорганических веществ;

- специфические виды электролиза: электродиализ, электрокоагуляция, электрофорез.

Электролизеры состоят из электролитической ячейки (в промышленности – электролизной ванны), содержащей раствор или расплав электролита, погруженных в нее электродов и источника тока. Электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока, называется анодом, а к отрицательному полюсу – катодом.

При осуществлении электролиза протекают следующие процессы:

1) Направленное движение ионов электролита к электродам.

Положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (отсюда название этих ионов – катионы M^{n+}), а отрицательно заряженные – к аноду (отсюда название таких ионов – анионы An^{n-}).

2) Окислительно-восстановительные процессы на электродах.

При достижении соответствующего электрода, ионы разряжаются (отдают или принимают электроны). При электролизе, как при любой электрохимической реакции, на аноде протекает процесс окисления (процесс отдачи электронов), а на катоде – процесс восстановления (процесс присоединения электронов).

3) Образовавшиеся на электродах вещества (ионы или нейтральные молекулы) могут покидать поверхность электродов, и, кроме этого, они могут вступать во вторичные взаимодействия.

Различают электролиз *расплавов и растворов* электролитов.

При электролизе расплавов общая реакция электрохимического разложения вещества представляет собой сумму двух электродных реакций. Например, при электролизе расплава для бромида натрия она выразится уравнением:



Электролиз водных растворов электролитов осложняется участием в электродных реакциях молекул воды, способных восстанавливаться на катоде ($2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 = -0,41 \text{ В}$) и окисляться на аноде ($2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,841 \text{ В}$). На электродах возможна и разрядка ионов H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой.

Рассмотрим закономерности процессов электролиза водных растворов солей.

Характер процессов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит от условий электролиза. При этом соблюдается строгая очередность разряда ионов.

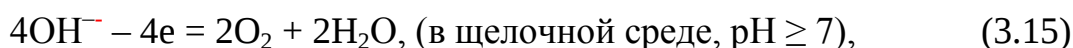
На аноде в первую очередь окисляются наиболее сильные восстановители – вещества, имеющие наиболее отрицательное значение электродных потенциалов.

В зависимости от условий электролиза, на аноде принципиально возможны следующие окислительные процессы:

– окисление анионов кислотных остатков, например:



– окисление анионов гидроксила:



– окисление молекул воды:



– окисление материала анода:



На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители, имеющие наибольшие положительные значения электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов.

На катоде, в зависимости от условий, принципиально возможны следующие восстановительные процессы:

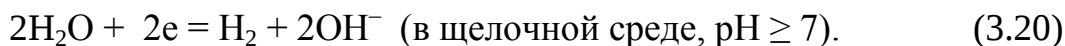
– восстановление катионов металла:



– восстановление ионов водорода:



– восстановление молекул воды



Различают электролиз, протекающий с участием *активных* и *инертных* электродов:



*Электрод (анод), материал которого может окисляться в процессе электролиза, называется **активным** (растворимым) электродом.*

Примером активных электродов могут служить медный электрод, используемый при электролизе водного раствора сульфата меди, цинковый, серебряный и другие электроды. В результате процесса электролиза материал электрода растворяется.

*Не окисляющийся в процессе электролиза и служащий только для подвода электрического тока электрод называется **инертным**.*

Инертные электроды изготавливают из графита, угля, золота, платиновых металлов, нержавеющей стали и некоторых других материалов.

Особенности процессов восстановления катионов на катоде

Рассматривая процессы восстановления катионов на катоде при электролизе, следует иметь в виду следующие особенности.

При восстановлении катионов на катоде и их переводе в нейтральные атомы требуется различное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие – труднее. Степень легкости, с которой разряжаются (присоединяют электроны) ионы металлов, определяется положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов. Чем левее стоит металл в этом ряду и чем меньше величина его электродного потенциала, тем труднее, при прочих равных условиях, разряжаются его ионы.

Легче всего разряжаются ионы наименее активных металлов, например, Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , имеющих положительные значения стандартных электродных потенциалов.

Труднее всего восстанавливаются ионы наиболее активных металлов, например, Li^+ , Rb^+ , K^+ .

Если в растворе одновременно находятся ионы нескольких металлов, то в первую очередь разряжаются ионы того металла, величина электродного потенциала которого более положительна.

Например, из раствора, содержащего одновременно ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , в первую очередь выделяется металлическая медь, которая менее активна и имеет большее значение стандартного электродного потенциала (см. ряд стандартных электродных потенциалов):

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}.$$

В то же время следует учитывать, что величина потенциала металла в соответствии с уравнением Нернста зависит и от концентрации его ионов в растворе. Увеличение концентрации ионов металла в растворе способствует возрастанию значения потенциала соответствующего электрода, что облегчает разряд соответствующих ионов, а уменьшение концентрации – затрудняет. Поэтому при электролизе раствора, содержащего ионы нескольких металлов с различной концентрацией, может случиться, что выделение более активного металла будет происходить раньше, чем выделение менее активного (если концентрация ионов первого металла значительна, а второго – очень мала).

В водных растворах солей, кроме ионов соли, всегда имеются еще и ионы, образующиеся при диссоциации воды (H^+ и OH^-). Ионы водорода могли бы разряжаться легче, чем ионы металлов, имеющих меньшее значение величины электродного потенциала и расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода. Однако

ввиду ничтожной концентрации водородных ионов при электролизе водных растворов всех солей (за исключением растворов солей наиболее активных металлов) на катоде возможно выделение либо только металла, либо металла совместно с водородом.

Кроме того, катодный процесс выделения водорода на электродах, в зависимости от материала электрода, может характеризоваться значительной поляризацией (перенапряжением), что также облегчает выделение более активных, чем водород металлов. И лишь

при электролизе солей наиболее активных металлов (от лития до алюминия включительно) разряжаются только ионы водорода и на катоде выделяется газообразный водород, при этом ионы таких активных металлов не восстанавливаются и остаются в растворе.

Особенности процессов окисления анионов на аноде

Рассматривая процессы окисления анионов на аноде при электролизе, также следует обращать внимание на ряд моментов. При электролизе водных растворов солей у анода могут разряжаться или анионы кислотных остатков или гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации воды.

*Если ионы кислотных остатков **не содержат кислород** (Cl^- , Br^- , S^{2-} , CN^- и др.), то обычно разряжаются именно эти ионы, а не гидроксильные ионы, которые теряют свой заряд значительно труднее.*

Так, например, при электролизе водных растворов хлоридов и сульфидов у анода выделяются соответственно Cl_2 , S .

Если электролизу подвергается соль кислородсодержащей кислоты или сама кислородсодержащая кислота, то на аноде разряжаются не анионы кислотных остатков кислородсодержащих кислот, а гидроксильные ионы воды.

При этом образующиеся при разряде гидроксильных ионов нейтральные группы OH^0 , тотчас же разлагаются с образованием кислорода и воды:



В результате, при электролизе растворов кислородсодержащих солей или самих кислородсодержащих кислот на аноде выделяется кислород.

Поскольку концентрация гидроксильных ионов в водных растворах кислот и солей очень мала, то фактически происходит окисление молекул воды (по упомянутой выше реакции 3.16): $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Таким образом, при электролизе принципиально возможно протекание на электродах различных анодных (процессы 3.14-3.17) и катодных (процессы 3.18-3.20) процессов. Вероятность каждого из них зависит от целого ряда факторов (температуры, концентрации раствора, pH среды, силы тока, материала электродов и др.).

Поэтому для определения продуктов электролиза водных растворов электролитов следует пользоваться следующими **практическими правилами**.

Процессы восстановления на катоде

1) Процессы восстановления на катоде *не зависят* от материала катода, а зависят от положения металла в ряду стандартных электродных потенциалов.

2) В первую очередь восстанавливаются катионы малоактивных металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода H_2 , (например, Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+})

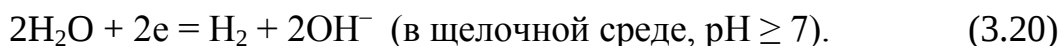


3) Катионы металлов средней активности, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов между Al и H_2 , восстанавливаются совместно с катионами водорода (из молекул H_2O). При этом на катоде одновременно протекают два процесса:

а) процесс восстановления ионов металла средней активности:



б) процесс восстановления ионов водорода:



4) Катионы активных металлов от Li до Al (включительно) при электролизе водных растворов не восстанавливаются. На катоде в этом случае восстанавливаются только ионы водорода из воды и выделяется водород:



5) При электролизе растворов сильных кислот, характеризующихся высокими концентрациями ионов водорода, на катоде восстанавливаются ионы водорода H^+ :



Процессы окисления на аноде

1) Процессы окисления на аноде зависят от материала анода.

2) Если анод нерастворимый (инертный), то в первую очередь на нем окисляются анионы бескислородных кислот (за исключением иона фтора F^-)



3) Анионы кислородсодержащих кислот (оксокислот), например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , а также фторид ион (F^-), не окисляются при электролизе водных растворов. При этом на аноде идет процесс окисления молекул H_2O :



4) При электролизе растворов щелочей на аноде окисляются ионы OH^- и, в результате, выделяется кислород:



5) При наличии в растворе различных анионов, они окисляются в порядке возрастания величины их окислительно-восстановительного потенциала:

- сначала окисляются анионы бескислородных кислот;
- затем окисляются молекулы H_2O (в щелочной среде – ионы OH^-);
- анионы кислородсодержащих кислот (оксокислот) и фторид-ионы F^- остаются в растворе без изменения.

6) Если проводится электролиз с активным электродом (растворимым анодом), то на нем протекает процесс окисления материала анода:

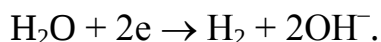


3.2.1. Примеры процессов электролиза

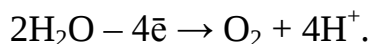
Рассмотрим последовательность катодных и анодных процессов.

Пример 1. Электролиз водного раствора сульфата натрия.

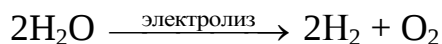
В растворе происходит электролитическая диссоциация соли и воды: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Катионы натрия имеют значение стандартного электродного потенциала $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71 \text{ В}$, т. е. более отрицательное, чем молекулы воды, которые способны восстанавливаться со значением потенциала $-0,83 \text{ В}$. Как видно, молекулы воды являются более сильными окислителями, чем катионы натрия, поэтому на катоде протекает реакция восстановления воды:



На аноде возможно протекание 2-х окислительных процессов: окисление сульфат-ионов и окисление воды. Но сульфат-ионы способны окисляться со значением потенциала $2,01 \text{ В}$, (для системы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$ $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}$), а молекулы воды – со значением потенциала $1,23 \text{ В}$ (для системы $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$). Соотношение величин стандартных потенциалов показывает, что молекулы воды являются более сильными восстановителями, чем сульфат-ионы, поэтому на аноде протекает реакция окисления воды:



Таким образом, электролиз раствора соли сводится к электролизу воды:



с получением в качестве продуктов водорода и кислорода (*первичные продукты* электролиза) и гидроксида натрия и серной кислоты (*вторичные продукты* электролиза).

Пример 2. Электролиз раствора хлорида никеля(II) NiCl_2 с инертными электродами.

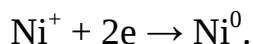
Раствор содержит ионы Ni^{2+} и Cl^- , образующиеся в результате процесса диссоциации соли:



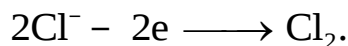
Кроме того, в растворе в ничтожной концентрации содержатся ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации молекул воды:



При пропускании тока катионы Ni^{2+} и H^+ перемещаются к катоду (отрицательно заряженному электроду). На катоде протекает процесс восстановления. Принимая от катода по два электрона, ионы Ni^{2+} превращаются в нейтральные атомы, выделяющиеся из раствора. Катод постепенно покрывается никелем:



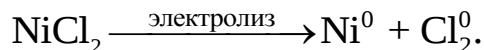
Одновременно анионы Cl^- и OH^- движутся к аноду (положительно заряженному электроду). На аноде протекает процесс окисления. Так как в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот, то хлорид-ионы, достигая анода, отдают ему электроны и превращаются в атомы хлора. В дальнейшем эти атомы, соединяясь попарно, образуют молекулы хлора, покидающие поверхность электрода. У анода выделяется хлор:



Складывая уравнения процессов, протекающих на катоде и на аноде с учетом отданных и принятых электронов, получим краткое ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза:



Молекулярное уравнение процесса электролиза водного раствора хлорида никеля(II) будет иметь вид:

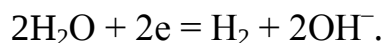


Пример 3. Электролиз раствора йодида калия KI.

Йодид калия в результате процесса диссоциации находится в растворе в виде ионов K^+ и I^- в результате диссоциации: $KI \rightleftharpoons K^+ + I^-$.

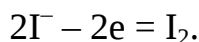
Кроме того, в растворе содержатся ионы H^+ и OH^- , образующиеся при диссоциации воды: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

При пропускании электрического тока ионы K^+ и H^+ передвигаются к катоду, а ионы I^- и OH^- – к аноду. Так как калий стоит в ряду напряжений гораздо левее водорода и имеет меньшее значение электродного потенциала, то у катода разряжаются не ионы калия, а катионы водорода из воды. Образующиеся при этом атомы водорода соединяются в молекулы H_2 , и, таким образом, у катода выделяется водород:



По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды, вследствие чего у катода накапливаются гидроксильные ионы (освобождающиеся из молекулы воды), а также ионы K^+ , непрерывно перемещающиеся к катоду. В пространстве у катода образуется раствор KOH и среда становится щелочной.

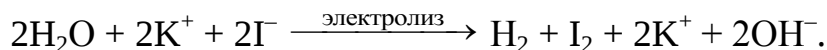
Одновременно к положительно заряженному аноду перемещаются анионы иода и гидроксила. В первую очередь у анода происходит выделение йода, так как ионы I^- разряжаются легче, чем гидроксильные ионы из воды:



Складывая уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде, получим краткое ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза:



Полное ионно-молекулярное уравнение процесса электролиза получим, добавляя в левую и правую части краткого уравнения недостающие ионы (ионы калия K^+):

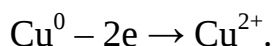


Молекулярное уравнение процесса электролиза водного раствора йодида калия будет иметь вид:

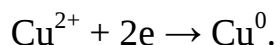


Пример 4. Электролиз раствора сульфата меди с растворимым (активным) медным анодом.

Особым образом протекает электролиз с растворимыми электродами. В этом случае анод изготовлен из того же металла, соль которого находится в растворе. При этом никакие ионы из раствора у анода не разряжаются, а происходит *окисление материала самого анода*, т.е. сам анод постепенно растворяется, посылая в раствор ионы и отдавая электроны источнику тока:



Образующиеся на аноде катионы меди перемещаются в растворе соли к катоду. Процесс восстановления сводится к выделению меди на катоде:



Количество соли CuSO_4 в растворе остается неизменным.

Таким образом,

при осуществлении процесса электролиза с растворимыми электродами происходит перенос материала электрода (в данном случае – меди) с анода на катод.

3.2.2. Напряжение разложения электролита

Протекание электрического тока через электрическую ванну приводит к сдвигу потенциалов от их равновесных значений, отвечающему определенной плотности тока, т.е. к поляризации электродов.

Рассмотрим электролиз 0,1 М раствора HCl . Если к электродам приложить небольшую разность потенциалов от внешнего источника тока, а затем постепенно ее увеличивать, то можно зафиксировать изменение силы тока в цепи в зависимости от приложенного напряжения (рисунок 3.11).

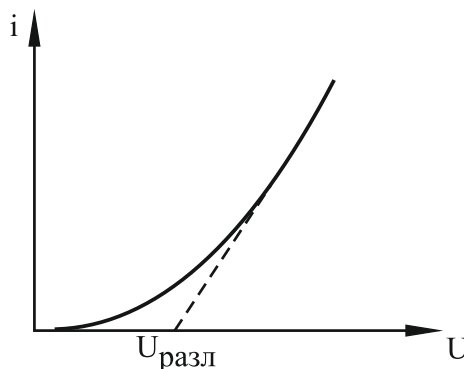
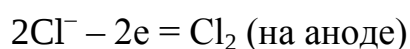
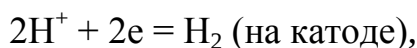


Рис. 3.11. Зависимость силы тока от напряжения при электролизе

Лишь при определенном напряжении (1,3 В) происходит резкое увеличение тока в цепи и одновременно начинается видимое разложение электролита.

При электролизе водного раствора серной кислоты это напряжение –1,7 В, а для раствора сульфата натрия –2,3 В. То есть каждому электролиту свойственно определенное минимальное напряжение, которое необходимо приложить к раствору, чтобы начался электролиз. Такое необходимое напряжение получило название «напряжение разложения» ($U_{разл}$).

Это объясняется тем, что катодный и анодный процессы



для раствора HCl сопровождаются химической поляризацией электродов, обусловленной превращением катода в водородный электрод а анода – в хлорный, с соответствующими потенциалами (рисунок 3.12).

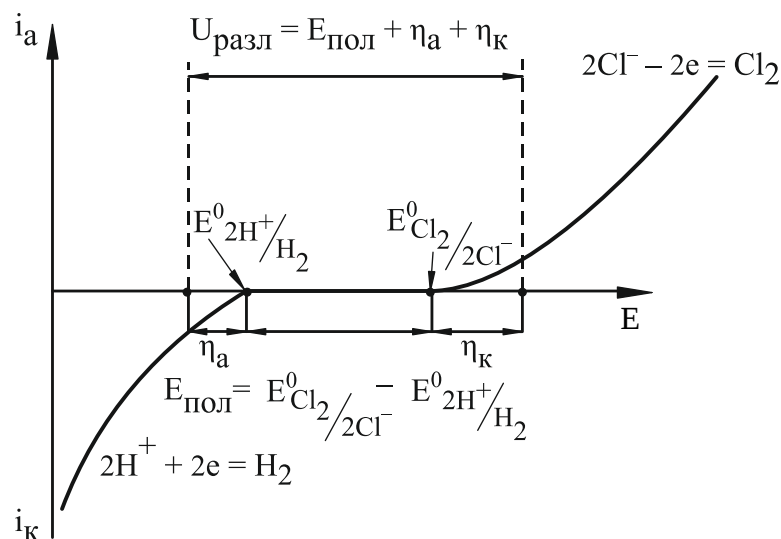


Рис. 3.12. Поляризационные кривые, иллюстрирующие процессы при электролизе раствора HCl с платиновым электродом

В результате химической поляризации электродов возникает гальванический элемент, электродвижущая сила которого равна

$$E_{пол} = E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} - E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 1,36 - 0,00 = 1,36 \text{ В}$$

и имеет направление противоположное внешней ЭДС (возникновение обратной ЭДС при электролизе, называемой ЭДС поляризации, составляет сущность явления поляризации при электролизе). Поэтому электролиз возможен при условии компенсации ЭДС поляризации внешним

напряжением. Часто реально напряжение разложения оказывается много больше ЭДС поляризации, так как необходимо скомпенсировать еще и водородное перенапряжение на катоде и хлорное перенапряжение на аноде, вызванные замедленностью реакции разряда.

Таким образом, в общем случае напряжение, при котором будет происходить электролиз (напряжение разложения), складывается из ЭДС поляризации ($E_{пол} = E_K - E_A$), анодного и катодного перенапряжения (η_A и η_K), омического падения напряжения на электролите ($\Delta U_{эл}$):

$$U_{разл} = E_{пол} + \eta_A + \eta_K + \Delta U_{эл}. \quad (3.23)$$

Перенапряжение для катодных реакций, в процессе которых выделяются металлы, обычно невелико. Так, для меди и цинка η_K достигает несколько десятков милливольт. Ртуть, серебро, олово, свинец выделяются из водных растворов солей почти без перенапряжения. Наибольшее перенапряжение достигается у металлов семейства железа, доходя до нескольких десятых долей вольта. Очень велико перенапряжение при выделении водорода (водородное перенапряжение). Оно очень сильно зависит от природы катода и состояния его поверхности. Эта зависимость отражена в константе «a» эмпирического **уравнения Тафеля**:

$\eta = a + b \lg i.$

(3.24)

Постоянная «b» при 20 °С для всех металлов $\approx 0,12$ В. В кислых растворах при $i = 1$ А/см² величина «a» для разных металлов имеет следующие значения: платина – 0,1 В; железо – 0,7 В; медь – 0,87 В; олово – 1,2 В; цинк – 1,24 В; свинец – 1,56 В; ртуть – 1,47 В. Это делает возможным при электролизе водных растворов разряд ионов тех металлов (Ni, Cd, Cr, Zn и др., вплоть до Mn), потенциалы которых оказываются в соответствующих условиях более электроотрицательными, чем потенциал водородного электрода. Благодаря этому получили широкое распространение методы электроосаждения металлов: например, электролитическое хромирование, цинкование, никелирование, лужение. На ртутном катоде из нейтральных водных растворов удастся восстановить даже натрий.

Электродная поляризация, которая наблюдается при выделении металлов, связана или с фазовыми превращениями и может быть одним из видов фазового превращения (замедленность образования трехмерных и двумерных зародышей, поверхностная диффузия), или с замедленностью собственно электрохимической стадии. При осаждении металлов существенную роль играют трудности на стадии транспортирования, а также на стадии химического превращения, которое предшествует элект-

трохимическому акту. Поэтому при рассмотрении процессов катодного выделения металлов нужно всегда учитывать концентрационную поляризацию, т. е. диффузионное перенапряжение и химическое или реакционное перенапряжение. Наконец, в условиях катодного выделения металлов энергетическое состояние иона в образующейся осадке может отличаться от его состояния в нормальной кристаллической решетке и соответствовать, как правило, более высокому энергетическому уровню. Переход из такого метастабильного состояния к обычному может также явиться причиной особого вида фазового (кристаллизационного) перенапряжения. Преобладание того или иного вида перенапряжения определяется природой металла, составом раствора, плотностью тока, температурой электролита.

3.2.3. Баланс напряжения на электролизёре

Для характеристики параметров процесса электролиза пользуются плотностью тока и напряжением на электролизной ванне.

Плотность тока на электроде (i) характеризует скорость протекания электролиза. Она равна отношению силы тока (I) к площади поверхности электрода (S): $i = I / S$. Выражают плотность тока в A/m^2 , A/dm^2 , A/cm^2 .

Напряжение на электродах электролитической ячейки, или напряжение на ванне, равно разности потенциалов электродов плюс падение напряжения в электродах, в электролите и в контактах.

Напряжение на ванне определяется выражением:

$$U = E_A - E_K + \Sigma IR, \quad (3.25)$$

где U – напряжение на ванне; E_A , E_K – потенциалы анода и катода; ΣIR – сумма падения напряжения в электродах, контактах и в электролите.

Используя выражение потенциалов анода и катода через равновесные потенциалы и перенапряжение, можно записать формулу для напряжения на ванне в развернутом виде:

$$U = E_{p,A} - E_{p,K} + \Delta E_A - \Delta E_K + \Sigma IR. \quad (3.26)$$

В формуле первые два слагаемых представляют собой разность равновесных потенциалов анода и катода. Эта разность потенциалов по величине равна ЭДС гальванического элемента, образованного электродами в электролите, но величины имеют противоположный знак. Чтобы начать электролиз, необходимо подать на электроды ячейки напряжение, превышающее ЭДС гальванического элемента, создаваемого электродами, опущенными в электролит.

3.2.4. Количественные соотношения при электролизе

Количественные расчеты процессов электролиза осуществляются на основании **законов М. Фарадея**.

Первый закон Фарадея:

Масса вещества, прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = M_{\text{Эх}} \cdot Q, \quad (3.27)$$

где m – масса восстановленного или окисленного вещества ($г$); $M_{\text{Эх}}$ – коэффициент пропорциональности – электрохимический эквивалент, ($г/Кл$, или $г/(А \cdot ч)$); Q – количество электричества, прошедшего через электролит ($Кл$).

Напомним, что Кулон ($Кл = А \cdot с$) – количество электричества, проходящее по проводнику при силе тока 1 ампер ($А$) за время 1 с.

Количество электричества Q рассчитывается как произведение силы тока I в амперах на время t в секундах:

$$Q = I \cdot t. \quad (3.28)$$

Электрохимический эквивалент ($M_{\text{Эх}}$) представляет собой массу вещества, которая восстанавливается на катоде или окисляется на аноде при прохождении через раствор 1 $Кл$ электричества. Величину электрохимического эквивалента можно рассчитать по формуле:

$$M_{\text{Эх}} = \frac{M}{F} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}}{96500}, \quad г/Кл, \quad (3.29)$$

или

$$M_{\text{Эх}} = \frac{M_{\text{ЭКВ}}}{26,8}, \quad г/(А \cdot ч), \quad (3.30)$$

где $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса электрохимического эквивалента вещества ($г/моль$); F – постоянная Фарадея.

Постоянная Фарадея представляет собой количество электричества, необходимое для выделения из раствора 1 моль эквивалентов вещества. Это количество электричества равно заряду 1 *моль* ($6,022 \cdot 10^{23}$) электронов, т. е. $F = e \cdot N_A = 1,60219 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96487 \approx 96500$ $Кл$ на *моль* электронов.

Молярная масса эквивалента для окислителей или восстановителей, в свою очередь, может быть найдена как частное от деления молярной массы элемента на число электронов, принимающих участие в электродной реакции: $M_{\text{ЭКВ}} = M/z$.

Второй закон Фарадея:

Массы окисляющихся и восстанавливающихся на электродах веществ, при пропускании через раствор одного и того же количества электричества, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{M_{\text{эKB1}}} = \frac{m_2}{M_{\text{эKB2}}} = \text{const.} \quad (3.31)$$

Нужно иметь в виду, что если для разряда одного однозарядного иона (например, Na^+ , Cl^-) требуется 1 электрон, то для выделения из раствора электролита 1 моль таких же ионов, требуется число электронов, равное числу Авогадро – $6,02 \cdot 10^{23}$ (1 моль электронов). Это количество электронов как раз и имеет общий заряд, равный 96500 Кл. Соответственно, для разряда 1 моль двухзарядных ионов, потребуется 2 моль электронов, или количество электричества, равное $(2 \cdot 96500)$ Кл и т. д.

Таким образом, при количественных расчетах процесса электролиза можно пользоваться следующими формулами:

$$m = M_{\text{эx}} \cdot Q = M_{\text{эx}} \cdot I \cdot t = \frac{M}{z} \cdot I \cdot t \quad (3.32)$$

Используя приведенные формулы, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Законы Фарадея строго выполняются для проводников второго рода. Возможные отклонения от законов Фарадея связаны с наличием неучтенных параллельных электрохимических реакций. Степень отклонения массы фактически прореагировавшего вещества $m_{\text{эксп}}$ от рассчитанной по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$ характеризуется для электролизёров величиной выхода по току B_T . %:

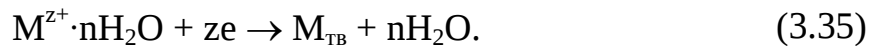
$$B_T = \frac{m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%. \quad (3.33)$$

Иногда выход по току оценивают через отношение теоретически необходимого количества электричества $Q_{\text{теор}}$ к фактически затраченному в процессе $Q_{\text{эксп}}$:

$$B_T = \frac{Q_{\text{теор}}}{Q_{\text{эксп}}} \cdot 100\%. \quad (3.34)$$

3.2.5. Электролитическое выделение металлов

Электролитическое выделение металлов чаще всего осуществляется из растворов их простых солей – сульфатов, хлоридов, нитратов. Суммарной катодной реакцией является при этом разряжение гидратированных ионов металлов и их последующим переходом в кристаллическую решетку образующегося на катоде осадка:



Поляризация при электрохимическом выделении металлов, как и при других электродных процессах, зависит от плотности тока, но характер этой зависимости может быть различным в разных диапазонах плотности тока, а также меняться во времени.

В кислых растворах при электролизе могут выделяться как металл, так и водород. Ход электролиза в этих растворах зависит от значения двух потенциалов:

потенциала выделения водорода E'_H

$$E'_H = 0 + b \lg C_H - \eta_H. \quad (3.36)$$

и потенциала выделения металла E''_{Me}

$$E''_{Me} = E^0_{Me} + b \cdot \lg C_{Me} - \eta_{Me}. \quad (3.37)$$

Удобнее всего разобраться в порядке выделения металлов, пользуясь графическим изображением зависимости E'_H и E'_{Me} от плотности тока (рисунок 3.13).

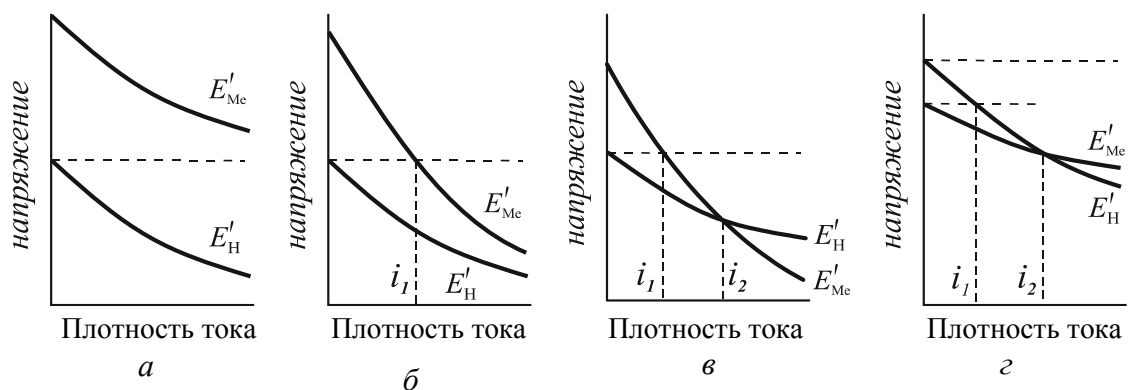


Рис. 3.13. Поляризационные кривые при выделении металлов

Различают четыре случая расположения этих кривых:

1) При любых плотностях тока $E'_{Me} > E'_H$ (а); в этом случае при любых плотностях тока в растворе будет происходить только выделение металла. Так происходит выделение из некоторых растворов меди, серебра, золота.

2) Если при малых плотностях тока $E'_{Me} > E'_H$ (б), то, как и в первом случае, выделяется только металл. При повышении плотности тока до i_1 значение потенциала E'_{Me} достигает значения E'_H и, следовательно, в растворе создаются условия для выделения водорода. В этом случае происходит одновременное выделение водорода и металла, но преобладает выделение металла. Так происходит выделение свинца, олова, цинка из кислых растворов.

3) Если кривые E'_{Me} и E'_H пересекаются, то до плотности тока i_1 будет происходить выделение исключительно металла; до плотности тока i_2 , как и во втором случае, будет происходить параллельное выделение водорода и металла с преобладающим выделением металла. При плотностях выше i_2 будет преобладать процесс выделения водорода (в). Так выделяется никель из кислых растворов.

4) Если потенциал выделения водорода положительнее потенциала выделения металла (г), то в этом случае в первую очередь при электролизе будет происходить выделение водорода. После достижения плотности тока i_1 вместе с водородом начнет выделяться и металл, но выделение водорода будет преобладать и, наконец, начиная с плотности тока i_2 , преобладающим станет выделение металла. Так происходит электролиз растворов соединений некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, когда при электролизе происходит разряд не ионов металла, а ионов водорода.

Кривые, приведенные на рисунке 3.13, б и в, характерны для многих металлов. При электрическом выделении таких металлов необходимо строго следить за плотностью тока.

При электролизе растворов происходит постепенное уменьшение концентрации выделяемого металла. В связи с этим происходит уменьшение потенциала выделения. Для практически полного выделения металла необходимо обычно уменьшение потенциала по сравнению с первоначальным на 0,3–0,4 В, что соответствует уменьшению первоначальной концентрации в $10^4 \div 10^5$ раз.

Таким образом, для разделения металлов электролитическим путем требуется, чтобы разность их нормальных потенциалов была не меньше 0,3–0,4 В. Если это различие меньше, то для смещения потенциалов применяют избирательное комплексообразование. При этом чем проч-

нее комплекс, тем больше понижается электродный потенциал в растворе лигандов. Вследствие этого можно в растворах комплексных соединений разделять ионы, не разделяемые в растворах обычных соединений.

Осадки металлов. Большое значение при электролизе имеет характер выделяющихся осадков металлов. Металл на катоде может выделяться в виде мелко- или крупнокристаллического, порошкообразного или губчатого осадка. Характер выделяющегося осадка зависит от ряда факторов: от природы металла, от состава раствора и присутствия в нем различных примесей (например, поверхностно-активных веществ и окислителей, в том числе растворенного кислорода), которые влияют на кинетику электровыделения металла, но главным из них является плотность тока.

Крупнокристаллические осадки образуются в некоторых случаях при очень малых плотностях тока. При этом всякие выпуклости на катоде создают несколько улучшенные условия для протекания электролиза, и в этих местах происходит более интенсивный процесс электролиза, в результате которого металлы выделяются в столбчатой крупнокристаллической форме. Столбчатые кристаллы очень непрочны удерживаются на катоде, при промывании и высушивании легко отпадают, искажая результаты анализа.

Порошкообразные или губчатые осадки получаются при больших плотностях тока, когда вместе с металлом на катоде выделяется и водород. Такие осадки, как и столбчатые, очень непрочны удерживаются на катоде и поэтому неудобны для анализа.

Наиболее удобные для анализа электролизом мелкокристаллические осадки получаются при употреблении подходящих растворов и соблюдении соответствующих режимов – плотности тока, температуры и перемешивания раствора. Мелкокристаллические осадки очень прочно удерживаются на электродах; электрод, покрытый мелкокристаллическим осадком, можно легко промыть и высушить. Особенно прочные и однородные осадки получаются при электролизе комплексных солей.

Для получения прочных электролитических осадков необходимо вести электролиз:

- 1) при потенциалах выше потенциала выделения водорода на данном металле;
- 2) при средних плотностях тока $\sim (0,001-0,01 \text{ A/cm}^2)$;
- 3) в условиях медленного выделения металла (например, из комплексов).

При электролизе растворов простых солей характер катодных осадков и величина катодной поляризации определяются, прежде всего,

природой выделяемого металла. Можно выделить три группы металлов по величине перенапряжения и качеству образуемых осадков.

К первой группе относятся металлы, которые выделяются из водных растворов без перенапряжения (ртуть) или с очень малым перенапряжением (несколько милливольт) – серебро, таллий, свинец, кадмий, олово. При промышленных плотностях тока эти металлы образуют довольно грубые осадки – средний размер зерна равен 10^{-3} см и больше. Токи обмена для металлов этой группы очень большие (10^2 – 10^3) А/м².

Для второй группы металлов (висмут, медь, цинк) характерно перенапряжение порядка нескольких десятков милливольт, образование более тонких осадков (средний размер зерна 10^{-4} – 10^{-3} см), меньшие токи обмена – порядка 10^{-1} А/м².

Металлы третьей группы (кобальт, железо, никель) выделяются с наибольшим перенапряжением – несколько десятых вольта. Они образуют плотные тонкокристаллические осадки с размером зерен порядка 10^{-5} см и меньше. Токи обмена для них очень малы – порядка (10^{-4} ÷ 10^{-5}) А·м⁻².

При катодном восстановлении металлов из растворов их простых солей существенное значение имеет *природа аниона*. Особенно сильно влияние аниона проявляется для металлов, выделение которых не сопровождается высокой поляризацией. Обычно в зависимости от природы аниона перенапряжение снижается в таком порядке:



причем в этом же направлении возрастает тенденция к образованию более грубых крупнокристаллических осадков.

Присутствие в растворе “индифферентных” катионов обычно увеличивает перенапряжение металлов. Такие эффекты наблюдаются при выделении никеля, цинка, меди и других металлов. В водных растворах обычными “посторонними” ионами являются ионы водорода. Увеличение их концентрации приводит чаще всего к повышению перенапряжения. Значительное его возрастание наблюдается также в присутствии поверхностно-активных катионов типа тетразамещенных ионов аммония.

Высокая чувствительность процесса электроосаждения металлов к чистоте растворов свидетельствует о том, что присутствие не только электролитов, но и каких-либо других веществ, особенно тех, которые обладают поверхностной активностью, должно играть здесь существенную роль. Введение в раствор небольших количеств молекулярных и ионных веществ является одним из наиболее эффективных способов

влияния на ход процесса электровосстановления металлов (сглаживать поверхность осадков, изменять пористость, твердость и т.д).

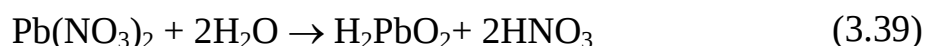
Ускоренный электролиз. При электролизе с неподвижными электродами процесс протекает очень медленно. Это объясняется тем, что скорость диффузии ионов к катоду невелика, прикатодное пространство быстро обедняется ионами металла и сопротивление прохождению тока быстро возрастает. Процесс выделения металла может быть разделен на две фазы:

- 1) диффузия вещества к поверхности катода;
- 2) осаждение металла на электроде.

Скорость диффузии пропорциональна общей концентрации раствора и сильно увеличивается с повышением температуры. В свою очередь ускорение диффузии приводит к ускорению электролиза. Особенно сильно влияет на поступление ионов перемешивание раствора. При перемешивании в прикатодный слой поступают ионы в гораздо большем количестве, чем без перемешивания. Следовательно, *перемешивание раствора ускоряет электролиз*. Помимо ускорения электролиза перемешивание приводит к понижению электродного потенциала, если он был повышен вследствие уменьшения концентрации ионов металла у катода.

Рассмотрим вторую фазу выделения металла – осаждение металла на электроде. Выделение металла на электроде зависит от скорости восстановления ионов металла. В случае электролиза большинства простых солей восстановление ионов происходит с очень большой скоростью. В случае электролиза комплексных солей на электроде протекает реакция, идущая с ограниченной скоростью: значение этой скорости зависит от устойчивости комплекса. *Чем более прочным является электролизуемый комплекс, тем медленнее идет электролиз при том же значении потенциала.*

Выделение оксидов металлов. В некоторых случаях на катоде выделяется не металл, а оксид металла. Например, при электролизе раствора CuSO_4 на катоде может выделяться малорастворимый оксид меди(I) Cu_2O . Некоторые металлы могут осаждаться не только на катоде, но и на аноде. В этом случае осадки состоят из малорастворимых высших оксидов. Наиболее часто встречающийся случай – осаждение свинца на аноде из азотнокислого раствора в виде PbO_2 . Выделение на аноде можно объяснить следующим образом. В растворе вследствие гидролиза



образуются ионы PbO^{2-} , передвигающиеся при электролизе к аноду. На аноде свинец(II) теряет два электрона и переходит в четырехвалентный.

При этом анион PbO_2^{2-} превращается в нейтральный диоксид свинца:



Аналогично свинцу реагируют марганец и висмут, но определение их этим способом не имеет практического значения.

Выделение оксидов урана и плутония будет рассмотрено ниже.

3.3. Электрогравиметрия

Электрогравиметрия – один из простейших и ранних физико-химических методов анализа для определения металлов, в котором реагентом является электрический ток. Этот метод основан на электролитическом выделении металлов или их оксидов на электроде, поэтому первоначально метод назывался электроанализом.

Существует два варианта электрогравиметрического метода: *электролиз с наложением* и *без наложения тока извне*. По первому из них, наиболее широко распространенному, который собственно и называют электрогравиметрией (электровесовым методом), выделение веществ на электродах происходит при действии постоянного тока, получаемого от внешнего источника (аккумулятора, выпрямителя и т. п.). По второму варианту постоянный ток возникает при погружении в анализируемый раствор так называемой гальванической пары и в этом случае внешнего источника тока не требуется.

Последний вариант называют методом *внутреннего электролиза*. Гальваническая пара представляет собой два соединенных металлическим проводником электрода, отличающихся величинами стандартных электродных потенциалов. Чем больше разность электродных потенциалов металлов, образующих гальваническую пару, тем больше электродвижущая сила данной пары.

Электрогравиметрическим анализом (с наложением тока извне) можно пользоваться для определения состава растворов, содержащих большие количества определяемых веществ. Однако для выполнения определений этим методом требуется специальное оборудование (источник постоянного тока, электроизмерительные и регулирующие приборы и т. д.). При выполнении анализов методом внутреннего электролиза сложного оборудования и приборов не требуется, но этот метод пригоден только для определения малых количеств металлов, а потому находит ограниченное применение.

Особым видом электролиза является метод *электролиза с ртутным катодом*.

3.3.1. Электрогравиметрический анализ

Сущность метода заключается в измерении массы вещества, выделившегося в процессе электролиза на предварительно взвешенном электроде, обычно платиновой сетке.

Электрогравиметрия – метод количественного анализа, основанный на измерении массы металлов (или их оксидов), которые осаждаются на электродах, погружённых в исследуемый раствор, под действием постоянного электрического тока.

Электролиз конкретного электролита начинается при напряжении разложения, но для того, чтобы электролиз проходил быстро, напряжение тока в цепи поддерживают выше потенциала разложения.

Электролиз можно проводить либо при постоянной силе тока, либо при постоянном потенциале. Если заданную величину потенциала электрода контролировать с помощью потенциостата, то можно *раздельно* определять компоненты смеси. При этом в первую очередь выделяются те металлы, которые имеют меньший потенциал разложения. Высокая селективность метода становится ясна из уравнения Нернста: для 10-кратного изменения концентрации определяемого компонента потенциал электрода нужно изменить всего лишь на $(0,059V)/z$. И, следовательно, если условием количественного разделения компонентов смеси считать снижение исходной концентрации в 10^5 раз, то при равенстве исходных концентраций разделение однозарядных ионов возможно при разности формальных потенциалов порядка $0,3\text{ В}$, а двухзарядных ионов $\sim 0,1\text{ В}$. Так, последовательное определение компонентов медного сплава можно проводить при электролизе нейтрального щавелевокислого раствора: при $0,2\text{ В}$ на катоде выделяется только медь; если после взвешивания электрода повысить потенциал до $-0,4\text{ В}$, то начнется осаждение висмута, а при $-0,6\text{ В}$ – осаждение свинца. Если раствор после выделения меди, висмута и свинца подкислить, то оксалатный комплекс олова разрушится и при $-0,65\text{ В}$ можно выделять олово.

Достоинством электрогравиметрических методов анализа является их простота и приемлемая точность, определения выполняются сравнительно быстро. Особым их преимуществом является то, что они не требуют введения в анализируемый раствор посторонних веществ, как это делается в обычном гравиметрическом анализе.

Одним из существенных *недостатков* электрогравиметрических методов анализа является то, что не во всех случаях можно достигнуть количественного осаждения определяемого вещества, а многие элементы невозможно определить этим способом.

Аппаратура в электрогравиметрии. Количественное электролитическое выделение какого-либо катиона в виде металла или оксида металла проводят при строго определенных условиях. Электролиз проводят при определенном напряжении. В качестве источников постоянного тока в электроанализе используют потенциостаты, источники постоянного тока, в которых предусмотрена стабилизация напряжения или силы тока, аккумуляторы.

Электролиз сильно ускоряется при перемешивании и подогревании раствора. Перемешивание раствора можно проводить, пропуская через него воздух или азот, а также с помощью мешалок различных конструкций.

Электроды. В электрогравиметрии обычно применяют платиновые электроды. Для увеличения скорости выполнения анализа им придают возможно более развитую поверхность. В большинстве случаев электроды изготовляют в виде сетчатых цилиндров, вставляемых один в другой. Иногда применяют сетчатый катод и свернутый в спираль анод, а также некоторые другие типы электродов (рис. 3.14).

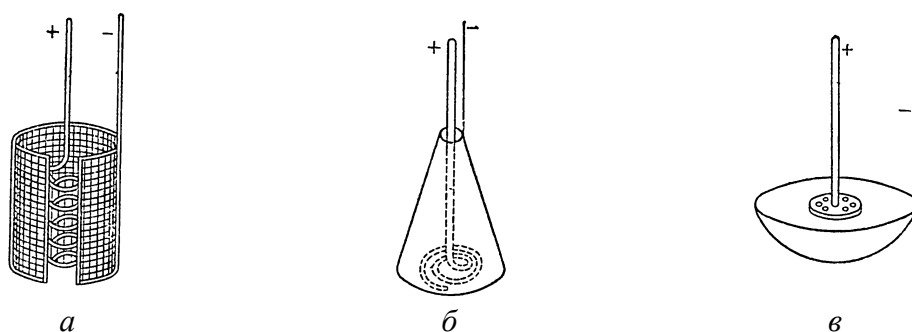


Рис. 3.14. Типы электродов:

- а – сетчатый катод и спиральный анод;
б – конический катод и спиральный анод;
в – катод в виде чашки, анод – дисковый.

При работе с платиновыми электродами необходимо строго выполнять следующие правила:

1) при определении металлов, образующих сплавы с платиной (индия, цинка, олова), платиновые катоды предварительно покрывают медью или кадмием, легко удаляемыми с поверхности катода по окончании электролиза;

2) определение нельзя проводить в присутствии хлорид-ионов, так как последние вызывают заметное разрушение платинового электрода в процессе электролиза;

3) для удаления продуктов электролиза с поверхности платинового катода следует применять азотную кислоту или смесь азотной и серной кислот *без примеси соляной кислоты* для исключения возможности об-

разования царской водки, разрушающей платину.

Вследствие высокой стоимости платиновых электродов их заменяют танталовыми, вольфрамовыми, серебряными, никелевыми, графитовыми и другими. Можно применять катоды из нержавеющей стали, а аноды – из свинца, железа и никеля.

В электрогравиметрии большое значение имеет характер выделяющегося осадка. Для получения правильных результатов анализа осадки, выделенные в результате электролиза, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) осадок должен быть чистым и не содержать посторонних примесей; наиболее чистыми осадками являются мелкокристаллические;

2) осадок должен обладать хорошим сцеплением с поверхностью электрода. Если осадок плохо сцепляется с поверхностью электрода, то при последующей обработке, промывании, высушивании и взвешивании электрода часть осадка может быть потеряна и результаты анализа будут неточными;

3) состав отложившегося на электроде вещества не должен изменяться под действием кислорода воздуха. При некоторых условиях электролиза (высокой плотности тока) получают мелкокристаллические, но пористые осадки с весьма развитой поверхностью. Такие осадки легко окисляются, поэтому результаты определения в этом случае получаются завышенными.

3.3.2. Метод внутреннего электролиза

Внутренним электролизом называют процесс электролиза без подачи извне электрического тока, протекающий под действием тока, генерируемого короткозамкнутым гальваническим элементом, состоящим из *металла-цементатора* и *вытесняемого* им из раствора *металла*, обладающего более положительным электрохимическим потенциалом.

Если в раствор соли анализируемого металла погрузить 2 электрода (один – из более электроположительного металла, например, платиновый, а другой – из какого-либо более электроотрицательного металла, чем определяемый), и замкнуть их вне раствора металлическим проводником, то по цепи начнет протекать электрический ток (рисунки 3.15 и 3.16).

Полученная таким образом система представляет собой гальванический элемент, в котором металл анода, имеющий меньший окислительный потенциал, отдает электроны и переходит в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны переходят по проводнику I рода к платиновому электроду, который передает их ионам металла, находя-

щимся в растворе, восстанавливая их до металла, оседающего на поверхности платинового катода. В результате этого происходит электролитическое выделение металлов без приложения внешнего напряжения. Процесс начинается с выделения наиболее электроположительного из находящихся в растворе металлов.

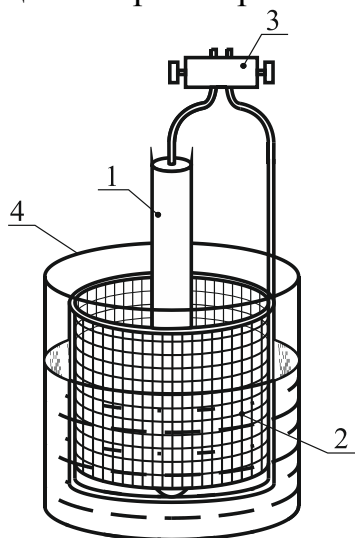


Рис. 3.15. Прибор для анализа методом внутреннего электролиза:
1 – анод; 2 – катод; 3 – держатель;
4 – стакан

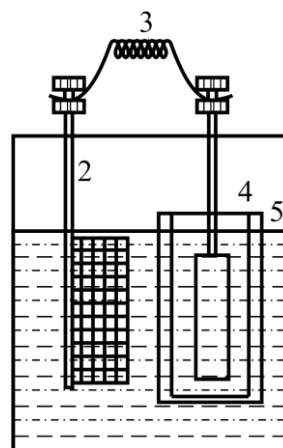


Рис. 3.16. Схема электролизёра для внутреннего электролиза: 1 – сосуд;
2 – платиновый сетчатый катод; 3 – провод; 4 – анод; 5 – керамическая диафрагма

При применении внутреннего электролиза анодный процесс состоит в простом электрохимическом растворении анода, а катодный процесс – в выделении более благородного элемента. Путем подбора анода, а также соответствующего состава электролита, используя процессы комплексообразования, можно применить внутренний электролиз для весьма тонких разделений, затруднительных при работе по другим методам.

Металл для анода подбирают таким образом, чтобы в данной среде потенциал его E_A оказался отрицательнее потенциала одного из выделяемых металлов E_1 и положительнее второго E_2 :

$$E_2 < E_A < E_1.$$

Тогда при применении анода из этого металла из раствора будет выделен только металл с потенциалом E_1 . Металл с потенциалом E_2 может быть выделен с применением анода из более электроотрицательного металла.

Метод внутреннего электролиза можно осуществлять двумя способами:

1) непосредственно погружая электроды в анализируемый раствор и не разделяя анодное и катодное пространство (рисунок 3.15);

2) отделяя анодное пространство от катодного с помощью пористой диафрагмы. Катодное пространство в последнем случае заполняют анализируемым раствором, а анодное – хорошо проводящим индифферентным электролитом (рисунок 3.16).

По сравнению с обычным методом электролиза метод внутреннего электролиза имеет следующие преимущества: простота оборудования и отсутствие необходимости в источнике постоянного тока; возможность разделения катионов, трудно отделимых обычным электролизом; отсутствие других окислительных процессов, кроме растворения анода.

Особое внимание в методе внутреннего электролиза должно быть уделено чистоте металла анода. Если поверхность анода загрязнена, то это может вызвать возрастание плотности тока и нарушение условий электролиза. Загрязнения анода включениями других, более положительных, металлов может привести к выделению металла непосредственно на аноде.

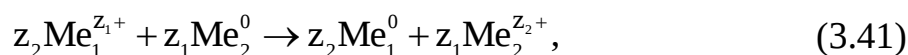
Метод внутреннего электролиза применяют для целей *выделения и разделения* элементов, а также для *количественного анализа* цветных и благородных металлов, преимущественно для определения малых количеств посторонних примесей.

Строго говоря, этот метод является частным случаем *цементации* и получил такое название потому, что выделение металла происходит здесь внутри работающего гальванического элемента без внешнего источника электроэнергии.

3.3.3. Электрохимическое вытеснение (цементация)

Для разделения или выделения элементов может применяться метод электрохимического осаждения более благородного металла на менее благородном (в порядке расположения в ряду напряжений) при погружении последнего в раствор, содержащий ионы выделяемых металлов. Это явление носит название *цементации* (бестокового осаждения, т. е. *вытеснения металлов из растворов*); для его протекания необходима достаточная разность электродных потенциалов соответствующих пар ионных и элементных форм распределяющегося вещества. Возможно также выделение элементов методом *внутреннего электролиза*, являющегося частным случаем цементации.

Цементация основана на электрохимической реакции между металлом-цементатором и ионом вытесняемого металла и протекает по схеме:



где z_1 и z_2 – заряды катионов.

Цементацию широко используют в гидрометаллургии благородных и цветных металлов, а также редких, рассеянных элементов, преимущественно в следующих целях:

- 1) для очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей;
- 2) для выделения основного металла из раствора, например, извлечения золота цементацией на цинке.

Цементация – электрохимический процесс. Термодинамическая возможность протекания цементации определяется соотношением величин электродных потенциалов. Вытесняющий металл должен обладать более отрицательным электродным потенциалом, чем вытесняемый: $E_{\text{Me}2} < E_{\text{Me}1}$.

Поскольку по мере выделения металла изменяется его концентрация, а, следовательно, и значение потенциала; процесс будет протекать до установления равновесия, когда $E_{\text{Me}2} = E_{\text{Me}1}$, или

$$\begin{aligned} E_{\text{Me}1}^0 + \left[RT/(z_1 F) \right] \ln(a_{\text{Me}1}^{z_1+}) &= E_{\text{Me}2}^0 + \left[RT/(z_2 F) \right] \ln(a_{\text{Me}2}^{z_2+}); \\ (RT/F) \ln(a_{\text{Me}1}^{1/z_1}) - (RT/F) \ln(a_{\text{Me}2}^{1/z_2}) &= E_{\text{Me}2}^0 - E_{\text{Me}1}^0; \\ \ln(a_{\text{Me}1}^{1/z_1} / a_{\text{Me}2}^{1/z_2}) &= (E_{\text{Me}2}^0 - E_{\text{Me}1}^0) F / (RT), \end{aligned} \quad (3.42)$$

где $E_{\text{Me}1}^0$ и $E_{\text{Me}2}^0$ – стандартные потенциалы вытесняемого Me_1 и вытесняющего Me_2 металлов; $a_{\text{Me}1}$ и $a_{\text{Me}2}$ – активности ионов металлов в растворе; активности Me_1^0 и Me_2^0 приняты равными единице.

Рассчитанные по формуле (3.42) равновесные отношения активностей ионов для различных пар металлов приведены в таблице (3.1).

Согласно приведенным данным, некоторые металлы можно практически полностью выделить из растворов (например, золото – на цинке и железе, никель – на цинке). Однако следует учитывать, что термодинамическое равновесие часто не достигается вследствие кинетических затруднений. Например, железо практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как очень мала скорость процесса.

Таблица 3.1

Электродные потенциалы металлов и равновесные отношения
 a_{Me_1} / a_{Me_2} для пар двухвалентных металлов

Me ₂	Me ₁	E ⁰ , В		a _{Me₁} /a _{Me₂}		Me ₂	Me ₁	E ⁰ , В		a _{Me₁} /a _{Me₂}
		Me ₂	Me ₁					Me ₂	Me ₁	
Zn	Cu	-0,763	+0,34	1,0·10 ⁻³³		Cu	Hg	+0,34	+0,798	1,6·10 ⁻¹⁶
Fe	Cu	-0,440	+0,34	1,3·10 ⁻²⁷		Zn	Cd	-0,763	-0,402	3,2·10 ⁻¹³
Ni	Cu	-0,23	+0,34	2,0·10 ⁻²⁰		Zn	Fe	-0,763	-0,763	8,0·10 ⁻¹²
Zn	Ni	-0,763	-0,23	5,0·10 ⁻¹⁹		Co	Ni	-0,270	-0,23	4,0·10 ⁻²

Существенное влияние может оказывать связывание ионов металлов в прочные комплексы. Это приводит к сдвигу потенциала в отрицательную сторону и малой скорости процесса, которая зависит от разности потенциалов цементируемого и цементирующего металлов. При образовании комплексов ионов концентрация свободных ионов металла в растворе, необходимая для расчета потенциала цементирующего металла, уменьшается и определяется как описано выше.

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого металла, начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого на поверхности цементирующего металла образуются участки, покрытые вытесняемым металлом (катодные участки). Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс – ионизация атомов вытесняющего металла.

Атомы на поверхности металла энергетически неравноценны. Различия в уровнях энергии могут быть связаны с присутствием посторонних атомов в твердом растворе, периодическими флуктуациями, обусловленными тепловыми колебаниями атомов, дефектами в кристаллической решетке. Катодные участки будут преимущественно возникать в тех местах (точках) поверхности, где расположены атомы с более высоким электродным потенциалом. Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны с анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого металла (рисунок 3.17).

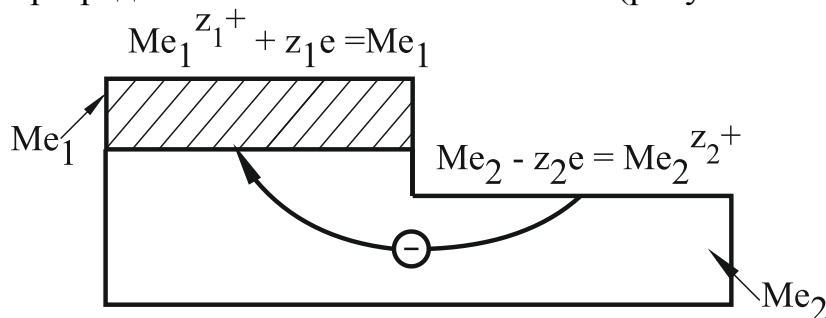


Рис. 3.17. Схема процесса цементации

Внутренней цепью такого короткозамкнутого элемента служит раствор электролита, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

После образования катодных участков осаждение металла продолжается преимущественно на этих участках и в течение осаждения основной массы металла анодные и катодные участки разграничены. Осаждение металла на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгоднее, так как не требуется затрата энергии на образование зародышей новой фазы. Процесс цементации состоит из тех же последовательных стадий, что и процесс электролиза:

1) доставки ионов к катодной поверхности (и отвода ионов от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;

2) электрохимического превращения (т. е. разряда ионов на катодных участках, ионизации металла – на анодных участках);

3) электрокристаллизации (роста существующих или образования новых кристаллов на поверхности катода).

Цементация может быть использована и для выделения радиоактивных элементов. Так, полоний выделяется на меди, железе, никеле, серебре, висмуте; $RaE(Bi)$ – на никеле, радиоактивная медь – на цинке и т. д. Возможно и разделение элементов методом цементации: например, Po можно отделить от Pb (RaD) и Bi (RaE) осаждением на серебряном электроде, т. к. Po (RaF) более благороден, чем Ag , а Bi и Pb в ряду стандартных потенциалов находятся в более электроотрицательной области по сравнению с серебром.

Метод цементации в радиохимии используется для аналитических целей (радиометрические определения) и для глубокой очистки сбросных растворов от радионуклидов.

3.3.4. Электролиз уран-содержащих растворов

В настоящее время для прямых количественных определений урана, плутония и тория электрогравиметрия не применяется, но электролитические процессы широко используются для выделения из растворов для получения образцов в аналитической радиометрии.

Все актиноидные элементы в металлическом состоянии имеют большие отрицательные значения электродных потенциалов (около -2 В), что не позволяет выделить их электролизом водных растворов в виде металлов. Электролитическое определение их может быть основано либо на выделении оксидов, либо на изменении валентного состояния их ионов в растворе.

В настоящее время с помощью электролитических методов в химии

актиноидных элементов (главным образом урана и плутония) решаются две задачи:

- отделение и определение примесей;
- выделение и последующее радиометрическое определение самих актиноидных элементов.

Выделение примесей.

В общем случае металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов правее марганца (стандартный электродный потенциал пары $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^0$ равен $-1,18 \text{ В}$), могут быть количественно осаждены на ртутном катоде, при этом уран остается в растворе по следующим причинам.

Электролитическое восстановление уран в сернокислых средах протекает по схеме:

- катодные реакции:



- анодные реакции:



В кислой среде на катоде уранил-ион восстанавливается до U^{4+} , а в нейтральной осаждается диоксид урана UO_2 . Недостаточная кислотность раствора не приводит к разрыву связи уран – кислород по реакции 3.43, поэтому на катоде и будет выделяться осадок твердого гидратированного диоксида урана:



Вследствие этого электролиз растворов, содержащих уранил-ионы, следует проводить в таких условиях, чтобы избыток свободной кислоты был достаточен для восстановления урана до ионного состояния в форме U^{4+} .

На электролитическое выделение примесей оказывает влияние целый ряд факторов. С увеличением кислотности увеличивается время, необходимое для электроосаждения железа, хрома, марганца, молибдена и никеля. Например, увеличение кислотности с 1 до 5 г-экв/л вдвое увеличивает продолжительность полного восстановления железа по реакции:





Увеличение температуры резко уменьшает скорость выделения примесей. Присутствие в электролите больших количеств урана также замедляет электролитическое выделение железа и почти полностью предотвращает осаждение хрома и молибдена. Это объясняется затратой времени, необходимого для протекания реакции (3.43), а также действием урана как окислительно-восстановительного буфера.

Увеличение плотности тока влечет за собой увеличение скорости выделения таких элементов, как железо, хром, молибден, однако при больших плотностях тока появляется интенсивное газовыделение и происходит разбрызгивание электролита.

Электролиз разбавленных сернокислых растворов обеспечивает количественное выделение *Bi, Cd, Cr, Co, Ga, Ge, Mn, In, Ir, Fe, Hg, Mo, Ni, Pd, Pt, Po, Re, Rh, Ag, Tl, Sn, Zn, As, Pb, Os, Se*. Сурьма и рутений выделяются не полностью.

Мешающее действие на процесс оказывают хлорид-, нитрат- и фосфат-анионы.

К недостаткам этого метода выделения примесей из уран-содержащих растворов следует отнести невозможность отделения таких часто сопутствующих примесей, как алюминий, титан и ванадий.

В большинстве случаев электролиз ведут на ртутном катоде. Кроме задачи выделения примесей, этот метод может быть использован и в аналитических целях: после выделения примесей на ртути их извлекают из нее (например, отгонкой ртути) и проводят количественное полярграфическое определение.

Электроосаждение урана и плутония на твёрдых катодах

В отличие от рассмотренного выше процесса восстановления для количественного осаждения урана на катоде в твердом состоянии необходимо обеспечить дефицит ионов водорода, чтобы протекала рассмотренная выше реакция (3.46):



Это достигается созданием пониженной кислотности, при этом на катоде осаждаются гидратированные оксиды урана, состав и свойства которых зависит от условий электролиза. Электролиз при $pH = 6$ приводит к осаждению на катоде пушистого желтого оксида, имеющего состав $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом большая часть его не удерживается на катоде и опадает на дно ячейки. В более кислых растворах (pH около 3) образуется зеленый или черный осадок состава $\text{UO}_{2,2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в случае проведения

электролиза урана в атмосфере инертного газа состав осадка отвечает формуле $UO_2 \cdot nH_2O$.

Частичное окисление урана, по-видимому, происходит на самом катоде продуктами реакции, выделившимися на аноде.

Наиболее удовлетворительные пленки получаются при электролизе уксуснокислых или оксалатных растворов: образуются тонкие, однородные пленки с металлическим блеском. Хорошее сцепление наблюдается в том случае, когда на 1 см^2 платинового катода приходится менее $0,2 \text{ мг}$ оксида урана; более толстые пленки отваливаются.

Скорость осаждения и максимальная толщина слоя в зависимости от подготовки поверхности возрастает в следующем порядке: травленая, холоднокатаная, полированная.

Часто платиновые диски используют для определения урана радиометрическим методом. Интенсивность α -излучения единицы массы различных изотопов урана существенно различается, что дает возможность определять изотопный состав урана. Одним из главных условий достижения высокой точности определения является нанесение тонких равномерных пленок на металлическую подложку, что и достигается электролитическим осаждением.

Электроосаждение плутония на твердых катодах применяется главным образом для целей радиометрического анализа. При электролизе растворов плутония он осаждается в виде гидроксида переменного состава; катодом может служить никель, платина или нержавеющая сталь. Для устранения самопоглощения α -частиц слоем препарата количество вещества на катоде не должно превышать 50 мкг/см^2 .

Основными факторами, определяющими ход электролиза и полностью выделения плутония (как и в случае с ураном), являются кислотность растворов и плотность тока на катоде. Электроосаждение плутония следует проводить из азотно- или солянокислых растворов, а также из бикарбонатных, ацетатных, щелочных, муравьино-кислых, спиртовых или спиртово-ацетоновых растворов.

3.4. Полярография

Рассмотренный выше раздел электрохимии «Потенциометрия» основан на измерении потенциалов электродов в отсутствии тока, т. е. равновесных потенциалов, и является термодинамической основой всех электрохимических процессов и методов анализа. В ходе потенциометрического титрования концентрация ионов в двойном электрическом слое (ДЭС) и в объеме раствора изменяется с добавлением реагентов, изменяющих концентрацию свободных ионов или степень окисления за счет перевода их в трудно растворимые соединения, окисления или вос-

становления. Величина равновесного потенциала электрода лишь отражает изменение концентрации ионов в результате химических реакций.

Для того, чтобы начались электродные процессы, т. е. чтобы электрод являлся не индикатором, а инструментом в электрохимической системе, необходимо сдвинуть (сместить) потенциал электрода по отношению к его равновесному значению, т. е. *поляризовать* электрод (см. раздел «Поляризация и перенапряжение»). Это можно сделать наложением внешнего потенциала. Таким образом, поляризация электрода связана с протеканием через раствор и электрод постоянного электрического тока (с процессом электролиза), т. е. эти процессы являются *неравновесными*. Очевидно, что величина поляризации ΔE является движущей силой процесса электролиза и чем она больше, тем больше должна быть сила тока, т. е. сила тока является функцией внешнего наложенного потенциала электрода. В этом случае индикаторный электрод является *рабочим* (поскольку с его помощью осуществляются превращения в системе), а не индикаторным, как в потенциометрии.

Процессы поляризации, обусловленные протеканием постоянного тока, описываются зависимостью силы тока от потенциала рабочего электрода $I = f(E)$. Именно на анализе поляризационных зависимостей рабочего электрода основана группа неравновесных методов анализа, называемая вольтамперометрией.

Вольтамперометрией и *полярографией* называются методы анализа, основанные на изучении зависимостей силы тока в электролитической ячейке от потенциала микроэлектрода, на котором происходит превращение исследуемого электрохимически активного (*электроактивного*) вещества. Эти зависимости называют *вольт-амперными кривыми*.

Вольтамперометрию (иногда её называют *вольтамметрией*) не следует путать с *вольтаметрией*, которая является методом потенциометрического титрования при контролируемом токе.

Понятия «полярография» и «вольтамперометрия» часто противопоставляют друг другу. По рекомендациям ИЮПАК термин *полярография* следует применять в случаях, когда регистрируют вольтамперные зависимости на жидком рабочем электроде с периодически (например, в процессе истечения капель) или непрерывно обновляемой поверхностью. К таким электродам относится классический ртутный капающий электрод (РКЭ), а также разработанный позднее статический ртутный капельный электрод.

С учётом этого можно сформулировать:

– **вольтамперометрия** – это метод анализа, основанный на процессе поляризации рабочего электрода;

– **полярография** - это метод анализа, основанный на процессе поляризации непрерывно обновляющегося ртутного капающего электрода, т. е. это частный случай вольтамперометрии.

Аналитическим сигналом в вольтамперометрии служит сила тока, протекающего через ячейку в результате электрохимической реакции определяемого вещества на рабочем электроде. Вольтамперные кривые регистрируют при непрерывном изменении потенциала рабочего электрода.

Вольтамперометрическая ячейка содержит основной *рабочий электрод* и во много раз превосходящий его по площади поверхности *вспомогательный электрод*. В связи с этим плотность тока на вспомогательном электроде пренебрежимо мала (то есть он практически не поляризуется), и поэтому потенциал вспомогательного электрода можно считать постоянным. В противоположность этому, плотность тока на рабочем электроде очень велика и поэтому налагаемое напряжение расходуется практически только на его поляризацию. Малая величина поверхности рабочего электрода обеспечивает также пренебрежимо малую степень превращения определяемого компонента.

Классификацию вольтамперометрических методов можно представить следующим образом:

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	
Полярография:	Вольтамперометрия:
– классическая постоянноточковая; – переменноточковая; – осциллографическая; – импульсная; – циклическая;	– прямая; – косвенная (амперометрическое титрование); – инверсионная: – анодная, – катодная, – адсорбционная.

Вольтамперометрические методы являются наиболее универсальными среди методов химического анализа. Они позволяют получать одновременно качественную и количественную информацию о находящихся в растворе электроактивных веществах. В настоящее время разработаны способы вольтамперометрического определения большинства элементов и весьма широкого круга неорганических и органических соединений в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-11} моль/л (от мг/л до мкг/л). Вольтамперометрические методы используются в металлургии, геохимии, агрохимии, в биохимии, медицине и фармацевтике, в контроле окружающей среды и продуктов питания. Преимуществами этого метода являются высокая чувствительность, экспрессность, высокая се-

лективность, возможность одновременного определения нескольких веществ.

Исторически впервые вольтамперометрический метод анализа с использованием ртутного капающего электрода был предложен в 1922 году чешским ученым Ярославом Гейровским (за что он был удостоен Нобелевской премии по химии). В настоящее время вольтамперометрия занимает видное место среди других методов анализа.

3.4.1. Классическая полярография

Рассмотрим теоретические основы вольтамперометрии на классическом методе постоянноточковой полярографии.

3.4.1.1. Поляризационные (вольтамперные) кривые

Кривые зависимости силы проходящего через ячейку тока от поданного напряжения называются поляризационными *вольт-амперными кривыми*, или *полярограммами*.

Для получения полярограмм (поляризационных кривых), отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения, применяется *ртутный капающий электрод* (РКЭ) с малой поверхностью и ртутный или другой электрод с поверхностью, в несколько сотен или тысяч раз большей, чем у РКЭ. В зависимости от изучаемого процесса (восстановление или окисление) поляризация электрода может быть катодной или анодной

При *катодной поляризации* применяют катод с небольшой, а анод – с большой поверхностью. Плотность тока сравнительно велика на катоде и очень мала на аноде. Налагаемое напряжение тратится на поляризацию катода и на прохождение тока через раствор. Анод практически не поляризуется.

При *анодной поляризации*, наоборот, применяют анод с небольшой, а катод с большой поверхностью. В этом случае поляризация происходит на аноде, а катод практически не поляризуется.

Рассмотрим *классическую постоянноточковую катодную полярографию*. Сущность метода состоит в том, что электрохимический процесс происходит на поверхности постоянно обновляемого электрода ртутной капли (при нормальных условиях ртуть – это жидкий металл, температура плавления которого составляет $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$). Капля образуется на конце тонкого и длинного ($\sim 10\text{ см}$) капилляра с внутренним диаметром менее 0,1 мм, из которого в исследуемый раствор вытекает ртуть под действием собственной тяжести. Капля постепенно растет, наконец, отрывается от капилляра и падает на дно сосуда, после чего начинается рост новой капли, и все повторяется. Ртуть вытекает из резервуара *B*

(рисунок 3.18), который соединен гибким шлангом с капилляром. Регулируя высоту резервуара, можно менять скорость вытекания ртути и, тем самым период капания, то есть время жизни одной капли. Полярное графическое исследование состоит в записи зависимости тока на ртутном электроде от его потенциала при плавном изменении последнего. Противозлектродом является ртуть, находящаяся на дне ячейки, причем противозлектрод используется и в качестве электрода сравнения, так как его потенциал почти не изменяется во время измерений из-за многократно большей площади по сравнению с капельным рабочим электродом.

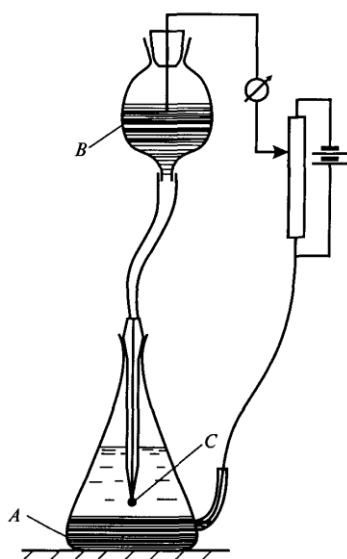


Рис. 3.18. Схема полярографа.
*А – ртуть на дне ячейки, В – резервуар со ртутью,
 С – ртутная капля на конце капилляра*

Ртутный капающий электрод обладает следующими преимуществами:

- 1) постоянное обновление поверхности электрода предотвращает ее загрязнение, что выражается в высокой воспроизводимости зависимостей ток – потенциал;
- 2) перенапряжение водорода на ртути в водных растворах велико, поэтому можно изучать процессы восстановления электроактивных веществ с более отрицательными потенциалами, чем обратимый потенциал разряда ионов водорода (в кислых растворах выделение газообразного водорода наблюдается при потенциалах отрицательнее $-1,2\text{ В}$);
- 3) ртуть образует амальгамы со многими металлами, понижая их потенциал восстановления. РКЭ может быть использован в области потенциалов от $+0,3\text{ В}$ до $(-2)\text{ В}$ в щелочных или нейтральных растворах

или до -1 В в кислых растворах. При потенциалах, более отрицательных, чем $(-2)\text{ В}$, выделяется водород, а при более положительных, чем $+0,3\text{ В}$, окисляется ртуть. Окисление ртути ($2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e$) ограничивает интервал поляризации в анодной области потенциалов.

Твердые электроды (платиновые, золотые, графитовые и др.) применяются при использовании реакций окисления определяемых веществ в области потенциалов, более положительных, чем $+0,3\text{ В}$. Это обусловлено широким диапазоном анодных потенциалов, низким электрическим сопротивлением и легкостью обновления поверхности электрода. Наиболее удобным из твёрдых электродов является платиновый. Перенапряжение водорода на нём невелико, поэтому он восстанавливается при потенциале $-0,1\text{ В}$. Это ограничивает использование платины в отрицательной области потенциалов. Но зато платина не окисляется при анодной поляризации электрода до потенциала выделения кислорода, то есть до $(+1,1 \div +1,3)\text{ В}$.

Поляррограф (схема прибора приведена на рисунке 3.18) работает следующим образом. Ток от аккумулятора поступает на реостат. При его помощи на ячейку, содержащую ртутный анод с большой поверхностью и непрерывно капающий ртутный катод с очень маленькой поверхностью, подается плавно повышающееся напряжение. Непрерывное увеличение прикладываемого напряжения изменяет потенциал катода (капельного электрода) от 0 до $(-2)\text{ В}$.

Внешнее напряжение, налагаемое на поляррографическую ячейку, расходуется на изменение потенциала катода (РКЭ), потенциала анода (он же является электродом сравнения) и преодоление сопротивления раствора (омическое падение напряжения, IR): $E_{\text{внеш}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} + IR$. Но поскольку анод из-за пренебрежимо малой плотности тока на нём практически не поляризуется, то его потенциал будет оставаться постоянным. Кроме этого, для уменьшения сопротивления в анализируемый раствор добавляют индифферентный электролит (фон), поэтому слагаемым IR можно пренебречь. В результате практически всё налагаемое на ячейку внешнее напряжение расходуется на изменение потенциала индикаторного электрода, т. е. $E_{\text{внеш}} \approx E_{\text{к}}$.

При отсутствии ионов, способных восстанавливаться, ток через растворы не проходит. Функция $I = f(E)$ имеет в этом случае вид слабо возрастающей прямой линии, идущей почти параллельно оси абсцисс (рисунок 3.19).

Такое увеличение тока связано с протеканием через ячейку *остаточного тока*, который включает *фарадеевский ток* $I_{\text{Ф}}$, возникающий за счет электролиза примесей, имеющихся в растворе, и *емкостный*

ток (конденсаторный ток, ток заряжения) I_C , обусловленный емкостью двойного электрического слоя на свежееобразующейся поверхности ртутной капли. Вклад I_C в величину остаточного тока обычно значительно превышает I_ϕ .

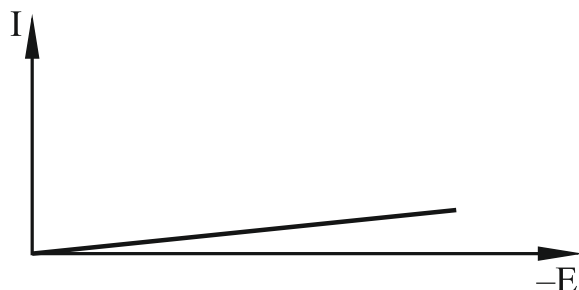


Рис. 3.19. Зависимость силы тока от потенциала рабочего электрода при отсутствии восстанавливающихся ионов (остаточный ток)

Конденсаторный ток обусловлен затратами определенного количества электричества на создание двойного электрического слоя на границе капельный электрод – раствор, то есть ртутную каплю с двойным электрическим слоем можно рассматривать как конденсатор. В целом

остаточный ток ограничивает предельную чувствительность метода,

но при помощи специальных устройств конденсаторный ток может быть сведен почти к нулю.

Если в растворе есть ионы, способные восстанавливаться, то по достижении определенного потенциала катода (начало участка б) ионы начинают разряжаться и через раствор протекает ток (рисунок 3.20, А, участок б). Этот потенциал называю *потенциалом выделения*. С этого момента рост потенциала электрода как бы отстаёт от налагаемого внешнего напряжения – электрод *деполяризуется*. Вещество, участвующее в электрохимической реакции и вызывающее деполяризацию электрода называют *электроактивным веществом* или *деполяризатором* (устаревшее название). На этом участке с увеличением потенциала ток растет экспоненциально.

При этом раствор возле катода начинает обедняться ионами, наступает *концентрационная поляризация*. Концентрация ионов у поверхности катода по мере уменьшения потенциала непрерывно уменьшается, пока не станет практически равной нулю. В то же время концентрация ионов в глубине раствора остается постоянной. Новые количества ионов доставляются к поверхности электрода только путем диффузии.

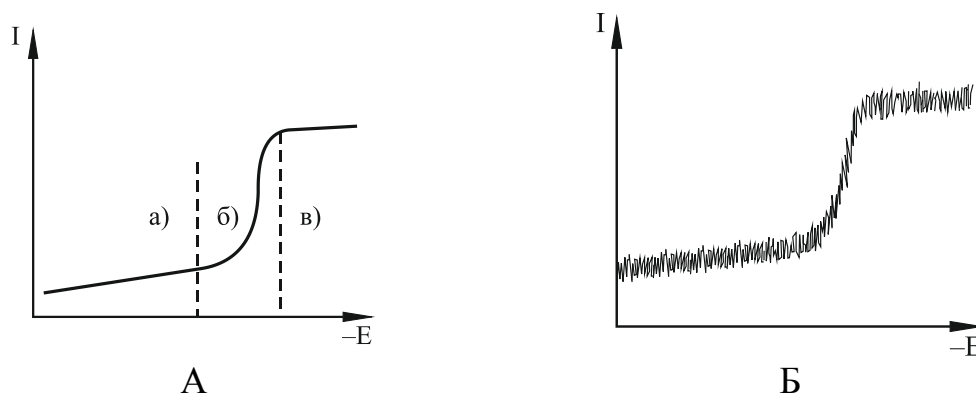


Рис. 3.20. Полярограммы (волны) восстанавливающегося иона:

А – теоретическая, Б – на ртутном каплюющем электроде

а – остаточный ток; б – область разрядки электроактивного вещества;

в – область предельного диффузионного тока

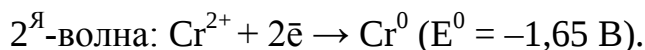
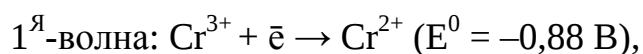
В результате устанавливается предельный ток (участок в), значение которого не возрастает с увеличением потенциала, т. к. процесс лимитируется уже только диффузией. В свою очередь скорость диффузии, т. е. сила тока, определяется разностью концентраций в объеме раствора и на поверхности электрода, т.е. ΔC – движущая сила диффузионных процессов. Этот установившийся ток называют *предельным* или *диффузионным*.

При дальнейшем повышении потенциала этот ток остаётся постоянным до достижения потенциала, когда на электроде начнётся новая электрохимическая реакция (восстановление другого электроактивного вещества или разряд катиона фонового электролита) и начнётся новый подъём тока. Ток, обусловленный электрохимической реакцией на электроде, называют *фарадеевским*, подчёркивая его связь с процессом электролиза.

На кривой $I = f(E)$ получается ступень, называемая *полярографической волной*. Для ртутного капельного электрода характерен зубчатый характер кривой (рис. 3.20, Б), который обусловлен мгновенными перепадами тока в момент отрыва капли. Замена капель необходима для обновления поверхности катода во избежание *электродной поляризации* катода.

Если в растворе присутствует несколько электроактивных веществ, то на полярограмме будет наблюдаться несколько волн (рисунок 3.21).

Кроме этого, один и тот же ион может давать несколько полярографических волн, т.к. восстановление многовалентных ионов проходит ступенчато. Например, для хрома(III) будет иметь место 2 волны:



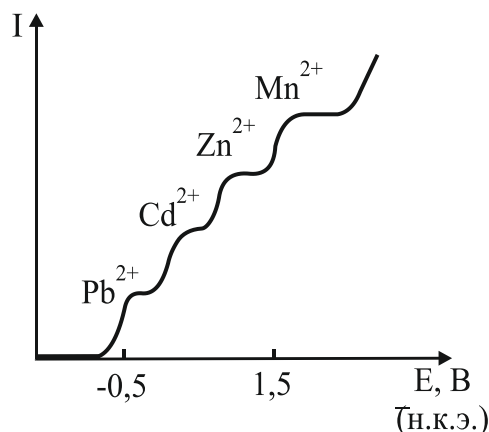


Рис. 3.21. Полярограмма раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-4}$ М Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} в присутствии 1 М KCl

В общем случае при наложении потенциала на тот или другой тип электрода могут иметь место различные виды токов: емкостный (конденсаторный), токи максимумов, миграционный, кинетический и диффузионный. Диффузионный ток имеет наибольшее значение в полярографическом анализе и на закономерностях его возникновения остановимся подробнее.

3.4.1.2. Уравнение диффузионного тока (уравнение Ильковича)

Процесс восстановления ионов на электроде можно представить в виде следующих этапов:

- 1) диффузия восстанавливаемого иона к электроду;
- 2) восстановление иона в приэлектродном слое;
- 3) диффузия восстановившегося иона внутрь электрода.

В зависимости от условий электролиза некоторые из этих процессов играют основную роль, а другие – второстепенную. Например, при использовании твердых электродов при обычных температурах диффузия внутрь электрода практически не происходит.

Рассмотрим процесс диффузии к ртутному электроду с площадью поверхности S на некотором расстоянии от него x (рис. 3.22).

На поверхности капли ртути и в окружающем слое раствора наблюдаются следующие явления. Ионы раствора, подходя к катоду, разряжаются. Ободевание раствора в приэлектродном слое компенсируется подводом новых ионов за счет диффузии.

Скорость диффузии определяется законом Фика:

$$V_d = D \cdot S \cdot \frac{c - c_1}{\delta}, \quad (3.49)$$

где V_d – скорость диффузии; D – коэффициент диффузии; S – площадь поверхности капли; δ – толщина слоя раствора, обеднённого восстанавливающимися ионами; $(c - c_1)$ – градиент концентраций.

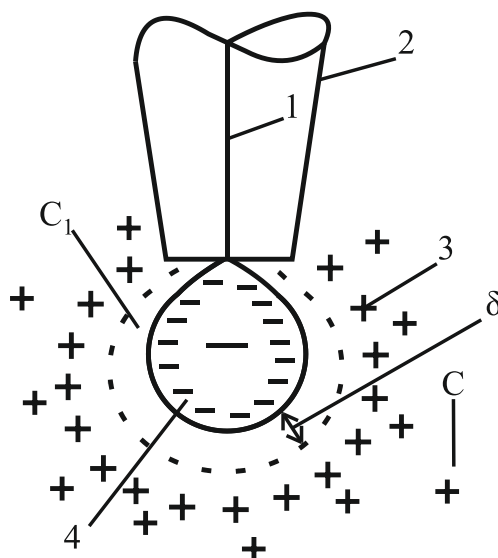


Рис. 3.22. Схема работы ртутного капилляра в диффузионном режиме:
1 – ртуть в капилляре; 2 – корпус капилляра; 3 – восстанавливающиеся катионы;
4 – ртутная капля; δ – толщина ДЭС; c и c_1 – концентрации ионов в объеме раствора и в приэлектродном слое

Предполагая, что $c_1 = 0$, т. е. что ионы в приэлектродном слое полностью восстанавливаются, а S и δ – const, тогда

$$V_d = D \cdot k_1 \cdot c \quad (3.50)$$

Как указано выше, сила тока определяется скоростью диффузии ионов из глубины раствора, т. е.

$$I_d = D \cdot k_2 \cdot c \quad (3.51)$$

Следовательно, сила тока (высота полярографической волны), прямо пропорциональна концентрации восстанавливающихся ионов.

Илькович вывел уравнение зависимости силы диффузионного тока от концентрации и условий работы капилляра:

$$I_d = 605 \cdot z \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \quad (3.52)$$

где z – количество электронов, участвующих в электродной реакции; c – концентрация, ммоль/л (миллимоль/л); D – коэффициент диффузии, см²·с⁻¹; m – масса ртути, вытекающая за 1 секунду, мг; τ – время образования капли, с; I_d – сила диффузионного тока, мкА.

В общем случае можно сказать, что уравнение Ильковича позволяет определять число электронов z , участвующих в электродной реакции, коэффициенты диффузии D и концентрации c веществ, делать заключение о природе лимитирующей стадии и решать другие проблемы, относящиеся к области электрохимической кинетики и электрохимического анализа.

В уравнении Ильковича наиболее трудно определяемой величиной является коэффициент диффузии D . Его значение зависит не только от природы диффундирующего иона, но и от присутствия в растворе посторонних электролитов, а также и от других факторов. В зависимости от среды коэффициенты диффузии могут изменяться в довольно широких пределах.

В уравнении Ильковича можно отметить несколько членов, зависящих от определенных факторов. Множители z и D зависят от природы восстанавливающегося иона, члены m и τ – от свойств применяемого электрода и, наконец, в некоторых случаях в уравнение диффузионного тока входит член, характеризующий условия снятия полярограммы. Таким образом, уравнение диффузионного тока для любых условий и электродов можно представить выражением

$$I_d = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot c \quad (3.53)$$

где k_1 – член, характеризующий свойства полярографируемого иона; k_2 – член, характеризующий свойства электрода; k_3 – член, характеризующий условия снятия полярограммы.

При работе на одном и том же капилляре при стандартных условиях работы для конкретного вида ионов величины m , τ , z и D (то есть k_1 , k_2 и k_3) постоянны, поэтому уравнение Ильковича можно представить в очень простой (линейной) форме:

$I_d = k \cdot c$	(3.54)
-------------------	----------

Таким образом, уравнение Ильковича (уравнение диффузионного тока) показывает взаимосвязь аналитического сигнала и концентрации: диффузионный ток пропорционален концентрации определяемого вещества в растворе. Эта зависимость является основой количественного полярографического анализа. При этом необходимо учитывать влияние температуры: с её повышением на 1°C диффузионный ток увеличивается примерно на 2%, поскольку рост температуры вызывает увеличение коэффициента диффузии D . Поэтому для обеспечения погрешности менее 1%, температуру электрохимической ячейки следует поддерживать в пределах $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.4.1.3. Уравнение катодной полярографической волны

Очень важным в полярографическом анализе является уравнение полярографической волны, связывающее наложенное напряжение (потенциал электрода) с силой проходящего тока. Применяя уравнение Нернста к обратимому электрохимическому процессу, происходящему на ртутном электроде с образованием амальгамы (раствора металла в ртути):



получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{c_a^0}{c_s^0} \quad (3.56)$$

где c_a^0 и c_s^0 – концентрации элемента соответственно в амальгаме и в приэлектродном слое.

Условно считаем, что активности иона в растворе и металла в амальгаме равны. Для любого момента съемки, т. е. для любой точки полярографической кривой, можно концентрации связать с силой проходящего тока. При этом сила тока будет соответственно пропорциональна концентрации восстановившегося иона

$$I = K_s(c_s - c_s^0) = K_a c_a^0 \quad (3.57)$$

где c_a – концентрация иона во всем объеме раствора.

Для предельного тока, когда все диффундирующие ионы восстанавливаются в приэлектродном слое, очевидно: $I_d = K_s c_s$.

Комбинируя последние два уравнения, получаем

$$I = I_d - K_s c_s^0 \quad \text{и} \quad c_s^0 = \frac{I_d - I}{K_s}$$

Подставляя эти значения в уравнение Нернста, получаем

$$E = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{\frac{I}{K_a}}{\frac{I_d - I}{K_s}} = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{K_s}{K_a} - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (3.58)$$

для середины волны, когда $I = 1/2 I_d$:

$$\lg \frac{I}{I_d - I} = 0 \quad \text{и} \quad E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{K_s}{K_a}$$

Комбинируя эти два уравнения, получаем **уравнение полярографической волны Гейровского – Ильковича**:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (3.59)$$

где E — потенциал в любой точке полярографической волны; I — сила тока в этой точке; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; I_d — предельный диффузионный ток.

При более точном выводе с учетом активностей в конечном счете приходим к тому же уравнению.

Для **необратимых процессов** (например, если восстанавливающийся металл нерастворим в ртути или материале электрода) при восстановлении на твердых электродах таким же путем получаем уравнение

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3zF} \lg(I_d - I) \quad (3.60)$$

в котором $E_{1/2}$, однако, величина не постоянная, а зависящая от концентрации:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3zF} \lg \frac{c_s}{2} \quad (3.61)$$

Для **необратимых процессов**, осложненных химической реакцией, происходящей в растворе, уравнение Гейровского — Ильковича принимает вид:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3\alpha zF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (3.62)$$

где α — коэффициент, характеризующий степень необратимости процесса.

3.4.1.4. Качественный полярографический анализ

Для оценки возможности проведения качественного анализа рассмотрим полярограммы при разных концентрациях электроактивного вещества (рисунок 3.23).

Видно, что величина потенциала, при котором начинается восстановление (линия АВ), зависит от концентрации восстанавливающихся ионов (в соответствии с уравнением Нернста), при этом он зависит и от способов измерения. Поэтому потенциал начала восстановления для характеристики природы анализируемого вещества не пригоден.

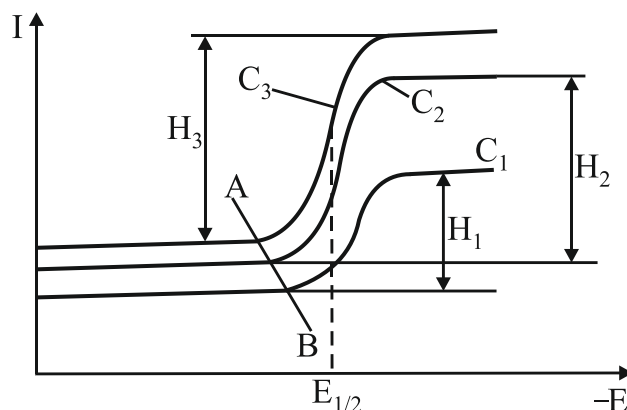


Рис. 3.23. Смещение потенциала начала восстановления в зависимости от концентрации восстанавливающегося иона ($C_1 < C_2 < C_3$) и потенциал полуволны $E_{1/2}$ (H – высота волны)

В то же время видно, что кривые во всех случаях симметричны по отношению к некоторому среднему потенциалу, называемому *потенциалом полуволны* $E_{1/2}$.

Потенциал полуволны – это потенциал середины полярографической волны, не зависящий от концентрации восстанавливаемого иона, а зависящий только от его природы

Величина этого потенциала не зависит от концентрации и выбранного способа измерения.

Измеряя величины потенциалов полуволн, можно проводить качественный полярографический анализ. Для этого снимается *полярограмма*, т. е. определяется вольтамперная характеристика от 0 до $(-2) В$. В этом интервале происходит восстановление почти всех катионов. Вычислив потенциал полуволны и пользуясь спектрами полярограмм, можно определить природу восстанавливающихся ионов.

Точное определение потенциала полуволны проводят обычно не по вольт-амперной кривой, а расчетным путем. Для этого на участке образования полярографической волны определяют при разных потенциалах силу тока I , затем вычисляют отношение $I/(I_d - I)$ и его логарифм. Очевидно, что при потенциале полуволны, когда $I = (I_d/2)$, это отношение оказывается равным единице, а его логарифм равен нулю. Строя график $\left(\lg \frac{I}{I_d - I} - E \right)$, получаем значение $E_{1/2}$ как пересечение полученной прямой с осью E (рисунок 3.24).

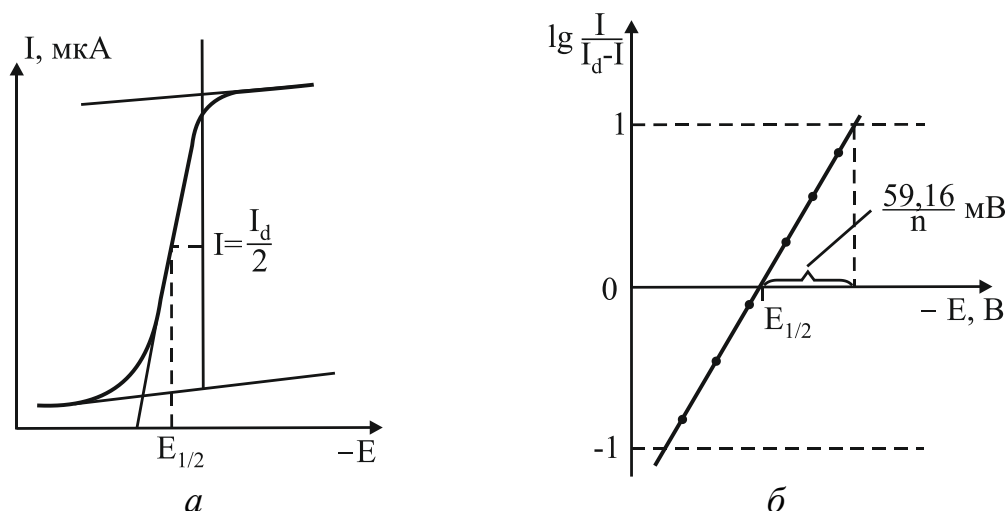


Рис. 3.24. Определение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) непосредственно по экспериментальной полярограмме (а) и по уравнению полярографической волны (б)

Наклон этой прямой определяется валентностью восстанавливаемого иона. Величина, обратная тангенсу угла наклона, при нормальных условиях равна:

- для однозарядных ионов $0,059$ В;
- для двухзарядных ионов $0,029$ В;
- для трёхзарядных ионов $0,020$ В.

Для рассматриваемого случая (рисунок 3.24), величина, обратная тангенсу угла наклона, указывает на одноэлектронный процесс.

Таким образом, качественный полярографический анализ основан на определении потенциалов полуволн. Но здесь необходимо иметь в виду, что значения потенциалов полуволн сильно зависят от среды, причем следует учитывать, относительно какого электрода сравнения определялась величина $E_{1/2}$.

Изменяя рН среды и/или добавляя комплексообразователи, можно подобрать такие условия, при которых величины $E_{1/2}$ будут достаточно отличаться друг от друга. Эти приёмы широко используются на практике для повышения избирательности определения.

3.4.1.5. Количественный полярографический анализ

В практике вольтамперметрических методов анализа используются несколько методов количественных определений: 1) *расчётный метод*; 2) *метод градуировочного графика*; 3) *метод стандартов*; 4) *метод добавок*.

Расчётный метод основан на непосредственном использовании уравнения Ильковича. Для этого экспериментально определяют величину I_d , характеристику капилляра ($m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$) и, подставив значение коэффициента диффузии D , взятое из таблиц, рассчитывают концентрацию:

$$C = I_d / (607D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}).$$

К сожалению, коэффициенты диффузии определены для сравнительно небольшого числа ионов. Поэтому этот метод применяют редко, он интересен главным образом с теоретической точки зрения: метод позволяет экспериментально определить коэффициенты диффузии ионов.

Метод градуировочного графика. Метод основан на допущении о том, что для какого-либо иона и конкретного капилляра с постоянными значениями m и τ все коэффициенты уравнения Ильковича будут постоянны, поэтому это уравнение может быть упрощено до вида: $I_d = kc$. Это уравнение и лежит в основе наиболее распространенного метода полярографического анализа – метода калибровочного графика. Строя графики зависимости $I_d = f(c)$, можно определить концентрацию в зависимости от величины диффузионного тока.

Метод стандартов. Метод заключается в том, что наряду со снятием полярограммы исследуемого раствора с тем же капилляром и в тех же условиях снимают полярограмму раствора, содержащего определенную концентрацию $c_{ст}$ определяемого иона. В этом случае можно составить два уравнения: $I_x = kc_x$ и $I_{ст} = kc_{ст}$. Отсюда следует:

$$c_x = c_{ст} (I_x/I_{ст}),$$

где I_x и $I_{ст}$ – предельные диффузионные токи для анализируемого и стандартного растворов соответственно.

В отличие от условий, принятых в методе градуировочных кривых, в этом случае эталонный раствор готовят каждый раз. Применение метода стандарта возможно лишь тогда, когда строго соблюдается пропорциональность между диффузионным током и концентрацией в широком диапазоне концентраций, т. е. когда обеспечивается постоянство коэффициента k .

Метод добавок. Сначала снимают полярограмму анализируемого раствора, затем в этот же электролизер по каплям прибавляют стандартный раствор определяемого иона с точно известной концентрацией, с таким расчетом, чтобы волна возросла примерно вдвое. Снимают полярограмму при той же чувствительности гальванометра и делают расчет по формулам:

$$\frac{c_x}{c_{ст}} = \frac{h_x}{h_{ст}} \quad (3.63)$$

$$h_{ст} = h_{общ} - h_x$$

где $h_{\text{общ}}$ – суммарная высота волны определяемого вещества в анализируемом и прибавляемом растворах, мм; $c_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора добавляемого иона, возникающая в электролизере, мг/л.

Концентрация определяемого иона, введенного в электролизер в виде стандартного раствора, вычисляют по формуле:

$$c_{\text{ст}} = \frac{c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} \cdot V_x} \quad (3.64)$$

где $V_{\text{ст}}$ – объем стандартного раствора, добавленного в электролизер, мл; V_x – объем анализируемого раствора в электролизере, мл; $c_{\text{ст}}$ – первоначальная концентрация стандартного раствора, мг/л.

Суммарная формула для расчета неизвестной концентрации имеет вид:

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_x} \cdot \frac{h_x}{h_{\text{общ}} - h_x} \quad (3.65)$$

Графический способ (рисунок 3.25) определения концентрации по методу добавок заключается в следующем. Полученные данные о вольтамперометрировании исследуемого раствора и растворов, содержащие известное количество стандартного раствора, наносят на график зависимости $h_{x+cm} = f(c_{cm})$. При экстраполяции прямая на этом графике отсекает на оси абсцисс величину, равную концентрации анализируемого вещества.

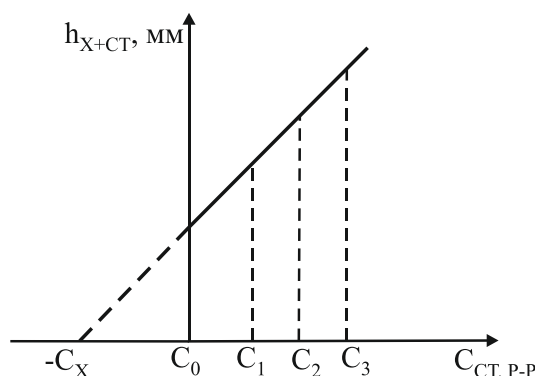


Рис. 3.25. Графический способ определения концентрации по методу добавок

Преимущество метода добавок перед методом стандарта и методом калибровочных кривых в том, что исключается необходимость приготовления стандартных растворов с фоном, точно совпадающим с составом фона анализируемого раствора. Благодаря большой концентрации стандартного раствора в электролизер прибавляют лишь несколько ка-

пель этого раствора, поэтому объем раствора в электролизере и концентрация фона практически не изменяются.

Из описанных методов для одиночных определений наиболее удобны метод добавок и метод стандартов, а для массовых определений – метод калибровочных графиков.

3.4.1.6. Токи недиффузионного характера. Искажения полярограмм

В реальных полярографических ячейках наряду с измеряемым диффузионным током могут протекать и другие токи: *емкостный (конденсаторный), миграционный, кинетический и токи максимумов*. В результате полярограммы могут быть очень сильно искажены и определение диффузионных токов и потенциалов полуволн становится весьма затруднительным. Ёмкостные токи рассмотрены выше, поэтому рассмотрим остальные токи и пути их устранения.

Миграционный ток. Поступление ионов к электроду может происходить не только в результате диффузии, но и под влиянием наложенного электрического поля – электрическое мигрирование ионов. Это дополнительное движение ионов затрудняет проведение количественного анализа, поэтому миграцию анализируемых ионов нужно уменьшать. Для этого в анализируемый раствор добавляют индифферентный электролит с катионом, восстанавливающимся при более отрицательных потенциалах, чем анализируемый катион, например, KCl , KNO_3 , NH_4Cl , при концентрации, в 100–1000 раз превышающей концентрацию определяемого вещества. Такой электролит называют *фоновым*.

Катионы электролита-фона движутся к катоду, но не могут разрядиться на нем при данном потенциале. Они остаются на поверхности электрода, образуя ДЭС. Электрическое поле поляризованного электрода экранируется этими ионами фона, и поэтому ионы определяемого вещества не притягиваются электрическим полем катода, а движутся к нему только вследствие диффузии. Фон имеет еще и другое назначение – он увеличивает электропроводность раствора. В качестве фонов широко применяют также различные комплексообразователи.

Токи максимумов. При полярографировании очень часто на полярографических кривых возникают максимумы. Во многих случаях вместо нормальной полярограммы, имеющей форму ступени, получается кривая с максимумом вследствие того, что в некотором интервале напряжения возникает ток, значительно превышающий ток диффузии. При дальнейшем повышении потенциала ток более или менее спадает, достигая иногда значения предельного диффузионного тока (рисунок 3.26). Часто переход тока максимума к диффузионному идет постепенно и определение высоты волны затруднительно, количественный анализ невозможен.

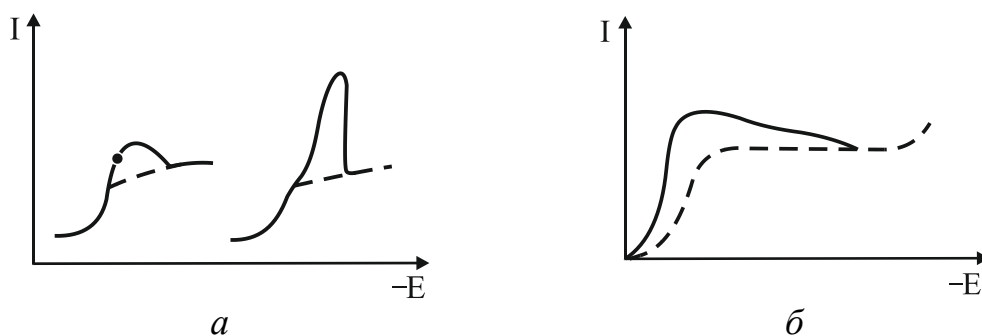


Рис. 3.26. Полярографические максимумы первого (а) и второго (б) рода.

Согласно теории академика Фрумкина причиной возникновения максимумов является движение поверхности ртутной капли, происходящее под влиянием разницы поверхностных натяжений у вершины РКЭ и у устья капилляра. Плотность тока больше в нижней части капли, так как верхняя часть капли экранируется концом капилляра. Это вызывает неодинаковое распределение поверхностного натяжения. Поскольку поверхностное натяжение в различных частях капли различно, то происходит движение ртути вдоль поверхности от участков с меньшим натяжением (поверхность расширяется) к участкам с большим натяжением (поверхность сжимается). Связь между потенциалом и поверхностным натяжением описывается *электрокапиллярной кривой* (ЭКК) – кривой с максимумом (рис. 3.27). До максимума ЭКК с повышением отрицательного потенциала поверхностное натяжение растет (возрастающий участок кривой), а за максимумом – падает (нисходящий участок кривой). Между вершиной капли и её основанием всегда есть разница поверхностных натяжений, так как всегда есть некоторая разница потенциалов (поляризация). Потенциал вершины капли меньше потенциала основания и под влиянием разницы потенциалов ртуть движется от вершины к основанию (этому соответствует восходящая ветвь ЭКК).

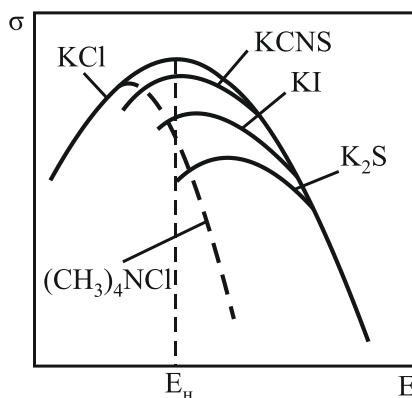


Рис. 3.27. Электрокапиллярные кривые для различных электролитов. E_n – потенциал электрода, при котором поверхностное натяжение принимает максимальное значение.

Если поверхностное натяжение больше у основания, чем у вершины, наблюдается движение в обратном направлении (нисходящая ветвь ЭКК). Движение поверхности ведет к дополнительному перемешиванию раствора, увеличению скорости доставки восстанавливающегося вещества к катоду, и, следовательно, к увеличению тока.

Движение поверхности ртутной капли за счет неравномерной поляризации (рис. 3.28, а, б) даст *максимум первого рода* (рис. 3.26, а). Этот максимум пикообразен и наблюдается в узкой области потенциалов. Появляется он в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) на фоне слабоконцентрированных электролитов.

Возможно и движение внутри самой ртутной капли в связи с вытеканием ртути из капилляра (рисунок 3.28, в), это также ведет к перемешиванию раствора, росту тока. Максимумы появляются в концентрированных растворах при использовании электродов с быстро капающими каплями. Такие максимумы имеют сглаженную форму, проявляются при всех потенциалах. Это *максимумы второго рода* (рисунок 3.26, кривая б).

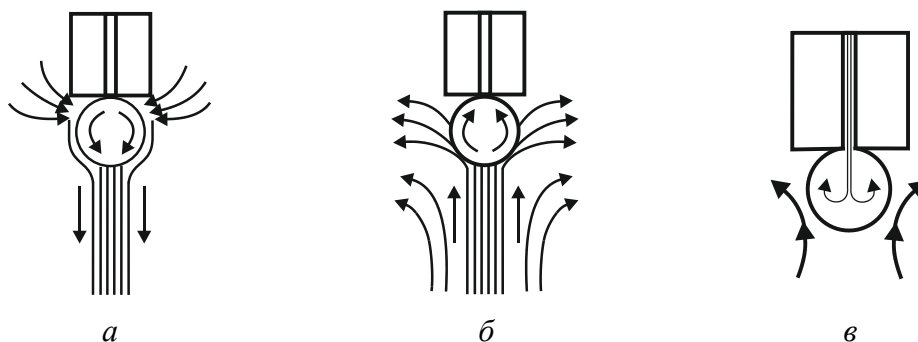
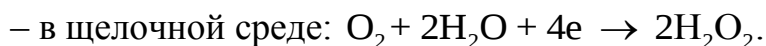
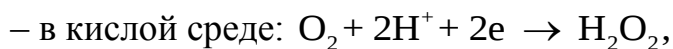


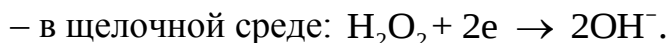
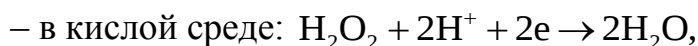
Рис. 3.28. Различные формы движения поверхностного слоя ртути в капле: а, б – при максимуме первого рода (под действием разности поверхностных натяжений); в – при максимуме второго рода (под действием вытекания ртути).

Максимумы первого и второго рода могут быть устранены добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ), тормозящих движение ртути (желатин, агар-агар, столярный клей и др.).

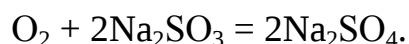
Волны растворенного кислорода. Полярографическая волна определяемого иона обычно искажается волной кислорода, поскольку растворенный кислород восстанавливается на РКЭ во многих средах в близкой отрицательной области потенциалов. При этом на полярограмме образуется две волны. Первая волна обусловлена восстановлением кислорода до пероксида водорода:



Вторая волна образуется в результате восстановления пероксида водорода до воды или гидроксила:

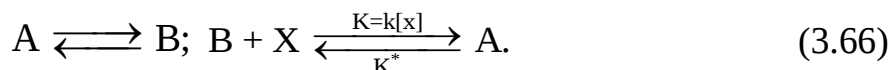


Эти волны мешают определению, поэтому при проведении полярографических определений необходимо удалять растворенный кислород. Чаще всего это делают продувкой инертного газа или водорода в течение 20–30 минут. В случае кислых растворов для удаления кислорода можно использовать аскорбиновую кислоту или CO_2 , а в щелочных растворах – сульфит натрия (калия), который количественно восстанавливает кислород в течение 5 минут:



Кинетический ток. Помимо электродных процессов, в которых сила тока определяется скоростью диффузии, есть электродные процессы, ток которых определяется химическими реакциями, протекающими вблизи поверхности электрода. Этот ток *кинетический*. К кинетическим токам относятся токи, обусловленные восстановлением не самого растворенного вещества, которое неэлектроактивно, а его активной формы, возникающей в результате химической реакции. Кинетический ток может быть обусловлен и тем, что продукт электрохимической реакции взаимодействует с определенным компонентом раствора, превращаясь в электроактивную форму. В этом случае ток зависит не только от скорости диффузии, а в большей степени – от скорости химической реакции в приэлектродном слое. Иногда на полярограмме при различных потенциалах наблюдаются волны восстановления недиссоциированных молекул, например, кислот, комплексов (ток определяется скоростью диффузии), и далее – волна восстановления иона (ток зависит в этом случае от скорости диссоциации), то есть этот ток – кинетический. Теоретический анализ токов, соответствующих этим процессам, позволяет найти константу скорости химических реакций. Можно исследовать очень быстрые реакции в растворах, изучение которых другими методами, не полярографическими, затруднительно.

Каталитический ток. Если продукт электрохимической реакции быстро реагирует с некоторым компонентом раствора X и при этом регенерируется первоначальная электрохимически активная форма A , то это приведёт к увеличению предельного тока этой формы. Деполяризационный процесс с сопутствующей реакцией идет по схеме



Здесь K – константа скорости химической реакции, зависящая от концентрации участвующих в реакции веществ. Причем в большинстве случаев реакция идет только в одной направлении, так как $K^* \ll K$. Приращение предельного тока, определяемое скоростью регенерации деполяризатора, называют *каталитическим током*. Каталитической активностью обладает продукт B , с участием которого идет химическое восстановление или окисление вещества X , которое само в данной области потенциала неэлектроактивно.

Используя каталитические токи, возможно определение констант скорости химических реакций, возможна оценка реакционной способности отдельных частиц. Каталитические токи используют для определения комплексных ионов, если скорость каталитической реакции свободного иона металла отличается от скорости процесса, в котором участвует соответствующий комплексный ион.

3.4.1.7. Аппаратура в полярографии

Вольтамперометрическая ячейка состоит из анализируемого раствора, двух электродов разного размера и электрода сравнения. Микроэлектрод является индикаторным электродом, в то время как другой токопроводящий электрод служит вспомогательным или противозлектродом. Потенциостат контролирует напряжение между индикаторным электродом и вспомогательным электродом, поддерживая разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения в соответствии с заранее выбранной разверткой напряжения, обеспечиваемой программатором (или микрокомпьютером). Разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения измеряют высокоомным контуром обратной связи (ток в нем отсутствует). Потенциостат считается «активным инструментом», который извне контролирует потенциал индикаторного электрода. На рисунке 3.29 приведены принципиальные схемы полярографической установки в двухэлектродном (а) и трёхэлектродном (б) вариантах.

В двухэлектродной ячейке вспомогательный электрод служит и электродом сравнения, поскольку он практически не поляризуется и его потенциал не изменяется во время определений. Но любая ячейка обладает внутренним сопротивлением, что приводит к падению напряжения.

Для проведения точных измерений используют трёхэлектродные ячейки, в которых применяют независимый электрод сравнения, который не принимает участия в изучаемом процессе. Этот третий электрод

(например, насыщенный каломельный или хлорид-серебряный) помещают как можно ближе к рабочему электроду, чтобы свести к минимуму эффект омического падения напряжения.

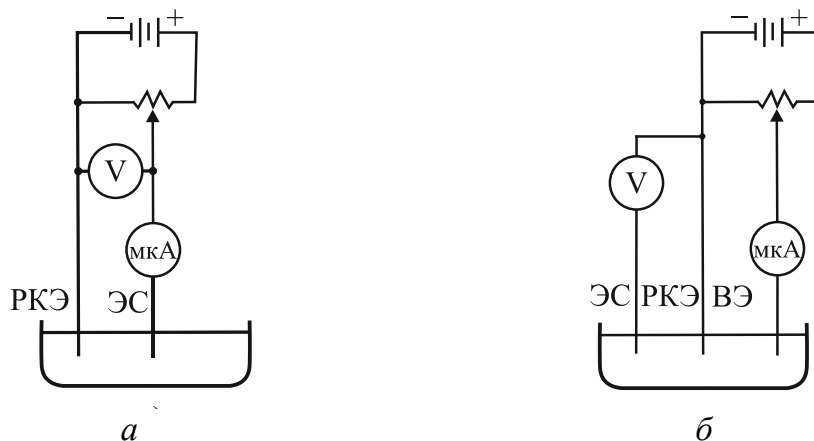


Рис. 3.29. Принципиальная схема полярографа: а – двухэлектродная полярографическая ячейка; б – трехэлектродная ячейка (РКЭ – ртутный капаящий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод, ЭС – электрод сравнения)

Ячейки для полярографии могут быть самой различной конструкции. На рисунке 3.30-а представлен электролизер Гейровского.

Электролизер имеет простую конструкцию. На дно налита ртуть, с нею контактирует платиновая проволока, присоединяемая к положительному полюсу, донная ртуть в данном случае служит анодом (1), РКЭ (3) служит катодом; 4, 5 – трубки для ввода и вывода газа (H_2 или N_2), который пропускается для вытеснения растворённого кислорода.

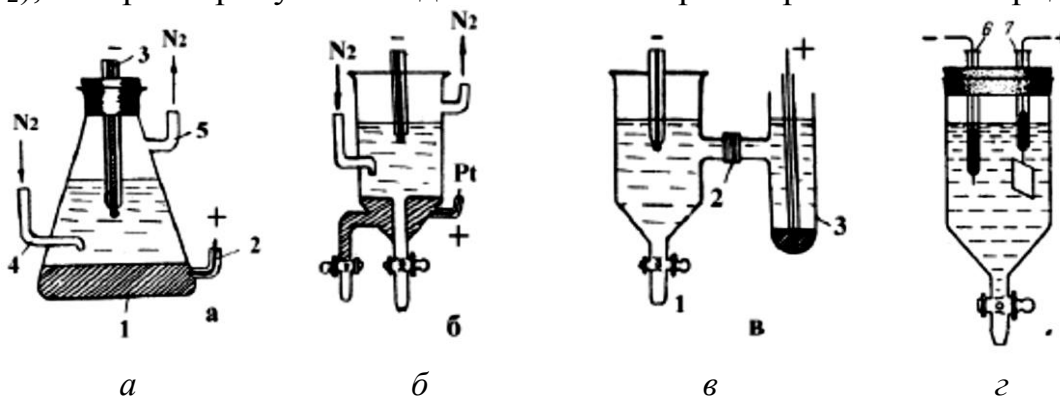


Рис.3.30. Основные типы электролитических ячеек:
а – электролизер Гейровского (1 – анод в виде донной ртути, 2 – платиновая проволока, 3 – РКЭ, 4,5 – трубки для ввода и вывода инертного газа);
б – электролизер со сливными отверстиями для анодной ртути и раствора;
в – электролизер с выносным анодом (1 – электролизер с РКЭ и исследуемым раствором, 2 – соединительный мостик, 3 – анод – электрод второго рода;
г – электролизёр с твёрдыми электродами (6, 7).

Конструкция требует достаточно большого расхода анодной ртути, больших объемов исследуемого раствора. Используют электролизер Гейровского для единичных анализов. Более удобной является конструкция (б), не требующая смены ртутного анода. При необходимости точного определения $E_{1/2}$ в ряде случаев применяют ячейку (в) с выносным анодом, например, в виде каломельного полуэлемента.

Электроды. Важной частью любой полярографической установки являются электроды. Среди них наиболее распространены различные типы ртутных электродов (рис.3.31).

Конструкция их должна удовлетворять следующим требованиям: 1) ртуть в капилляре должна быть защищена от загрязнений; 2) высота столба ртути должна легко изменяться. Из РКЭ нестационарного характера вертикальный быстрокапающий РКЭ более удобен, поскольку осцилляции тока при работе с ним меньше. Для определения характеристики капилляра рассчитывают его константу $m^{2/3}t^{1/6}$.

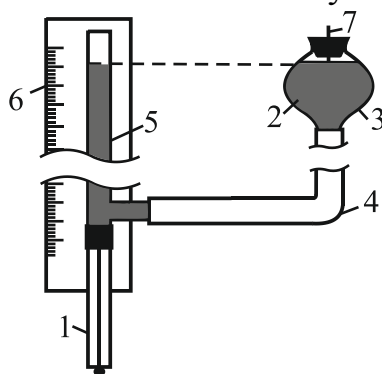


Рис. 3.31. Схема ртутного капающего электрода:

1 – капилляр; 2 – ртуть; 3 – вертикально перемещаемый сосуд с ртутью; 4 – гибкая трубка; 5 – трубка с ртутью; 6 – шкала для измерения высоты столба ртути; 7 – контакт.

Для этого при $E \approx 0,6$ В отбирают 50-100 капель и находят массу их взвешиванием; время определяют по секундомеру. Так как величина t зависит от высоты столба ртути, ее следует при работе сохранять постоянной.

3.4.2. Современные разновидности полярографии

Протекающий через полярографическую ячейку ток является суммой фарадеевского (I_F) и емкостного (I_c) токов:

$$I = I_F + I_c \quad (3.67)$$

и при этом емкостный ток является помехой. С уменьшением концентрации деполаризатора соотношение (I_F/I_c) уменьшается, что затрудняет выделение аналитического сигнала (I_F) на фоне помехи (I_c).

Известны три способа улучшения соотношения (I_F/I_C), реализуемые в различных разновидностях современной полярографии. Этого можно достигнуть следующими способами:

1 – разделение I_F и I_C (синусоидальная переменноточковая полярография);

2 – уменьшение I_C (импульсная полярография, квадратно-волновая переменноточковая полярография);

3 – увеличение I_F (осциллографическая полярография, инверсионная вольтамперометрия).

Прежде чем рассматривать – как и за счет чего решается поставленная задача в каждом из названных методов, вспомним, что при регистрации полярограммы мы оперируем всего двумя параметрами: E и I , при этом один из них задаваемый (E), а другой – измеряемый (I). Однако здесь имеется немало возможностей. Во-первых, внешнее поляризующее напряжение может быть не только постоянным, как в классической полярографии. Его можно модулировать переменным, используя различной формы импульсы переменного напряжения. Кроме того, развертка напряжения, как и в классической полярографии, может быть линейной, но скорость раз вертки может быть 1–2 В/с (1000–2000 мВ/с) вместо 2–5 мВ/с. Постоянное поляризующее напряжение можно подавать не только по линейному закону, но и в виде кратковременных импульсов (монотонно увеличивающихся или одинаковых). И, наконец, можно использовать иной, чем в классической полярографии, способ измерения тока. Например, вместо непрерывной регистрации тока измерять ток только вблизи конца импульса поляризующего напряжения, или измерять только ток, идущий в фазе с переменным поляризующим напряжением.

Все эти приемы и позволяют за счет улучшения соотношения (I_F/I_C) определять полярографически более низкие концентрации деполаризаторов, чем с помощью классической полярографии.

3.4.2.1. Переменноточковая полярография

В этом методе на электроды помимо постоянного напряжения подается еще переменная составляющая сравнительно небольшого напряжения – до 30 мВ. Простейшая схема для получения переменноточковых полярограмм показана на рисунке 3.32.

По частоте наложенного переменного напряжения различают низкочастотную (до 500 Гц) и высокочастотную – радиочастотную (до 10^5 Гц) переменноточковую полярографию.

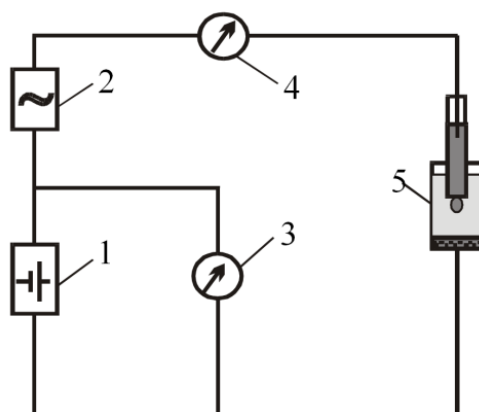


Рис. 3.32. Принципиальная схема установки переменноточковой полярографии:
1 - источник поляризующего напряжения (генератор постоянного тока);
2 – генератор переменного тока; 3 – вольтметр; 4 – измеритель переменной составляющей тока; 5 – электролитическая ячейка

Налагаемое во времени на ячейку постоянное напряжение можно представить возрастающей прямой 1 (рисунок 3.33-а). На постоянное напряжение накладывается переменное напряжение небольшой амплитуды синусоидальной формы (кривая 2 на том же рисунке) или прямоугольной формы. В соответствии с колебаниями переменного тока получим ряд полярограмм между предельными полярограммами 1 и 2 (рисунок 3.33-б).

Разность токов при данном потенциале между этими предельными кривыми даст значение дифференциального тока, фиксируемого в виде переменноточковой полярограммы (рисунок 3.33-в), т. е. возникающий переменный ток регистрируют как функцию величины постоянного напряжения. Для обратимых процессов потенциал пика соответствует потенциалу полуволны и определяется природой восстанавливающегося вещества, а высота пика показывает его концентрацию.

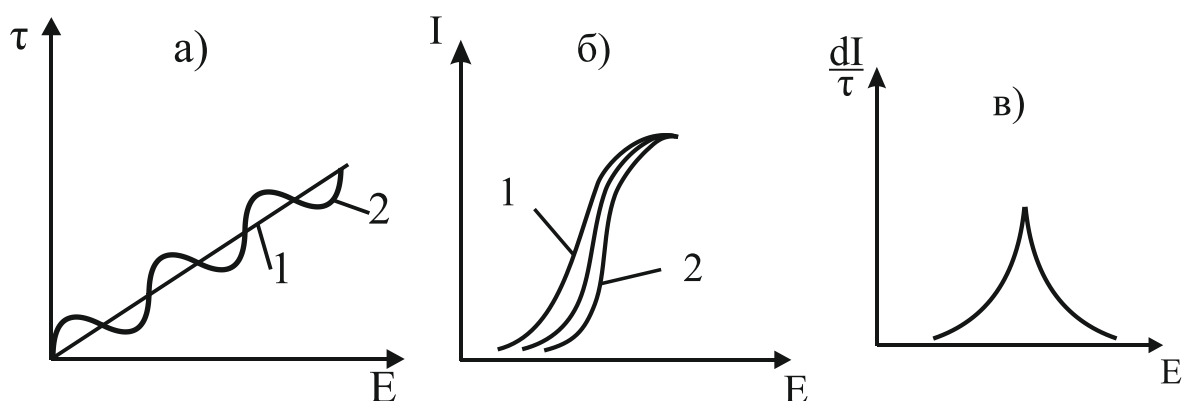


Рис.3.33. Схема образования пиков в переменноточковой полярографии

Количественную зависимость высоты пика от концентрации исследуемого вещества выражают формулой:

$$I_{\max} = 965 \cdot 10^6 \cdot z^2 \cdot D^{1/2} \cdot S \cdot \omega^{1/2} \cdot E_m \cdot C = K \cdot C \quad (3.68)$$

где $I_{\max}$ – максимальное значение амплитуды переменного тока, μKA , S – поверхность катода, cm^2 ; ω – круговая частота, rad/c ; E_m – амплитуда переменного напряжения, B .

Уравнение (3.68) используют в случае наложения переменного напряжения синусоидальной формы. При наложении переменного напряжения другой формы (квадратно-волнового, треугольного и др.) уравнение для $I_{\max}$ имеет несколько другой вид.

Одним из существенных достоинств переменноточковой полярографии является отсутствие искажений из-за конденсаторного или емкостного тока. Емкостная переменная составляющая не изменяет наклона и формы полярограммы, а лишь сдвигает начало отсчета тока.

Переменноточковая полярография обладает повышенной разрешающей способностью и повышенной чувствительностью. Этим методом вещества могут быть определены до концентрации до 10^{-7} моль/л, т. е. примерно на 1–2 порядка выше, чем обычной полярографией. На переменноточковых полярограммах хорошо разделяются смеси восстанавливаемых веществ.

В качестве примера на рисунке 3.34 приведена переменноточковая полярограмма раствора, содержащего ионы свинца, кадмия и цинка.

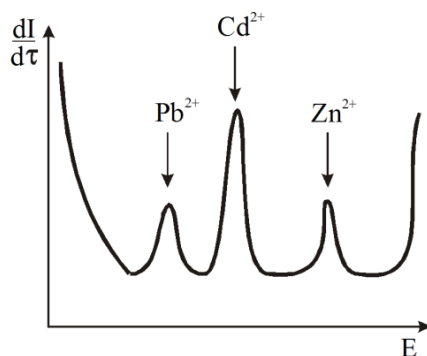


Рис. 3.34. Переменноточковая полярограмма раствора, содержащего смесь ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}

Как видно из полярограммы, концентрация кадмия почти в 2 раза больше концентраций ионов свинца и цинка.

3.4.2.2. Импульсная и дифференциальная импульсная полярография

В методе импульсной полярографии для улучшения соотношения I_F/I_c постоянное поляризующее напряжение налагают отдельными кратковременными импульсами и протекающий через ячейку постоянный ток измеряют в конце импульса.

Ток ДЭС определяет предел чувствительности постоянноточковой полярографии. В предыдущем разделе показано, как, выделяя фарадеевскую составляющую из общего тока ячейки, можно существенно снизить предел определения электродноактивного вещества. Другой способ разделения фарадеевского тока и тока ДЭС реализован в импульсной полярографии. Особенность этого метода – поляризация капающего ртутного индикаторного электрода импульсами тока.

В этом смысле импульсная и переменноточковая полярография является двумя разновидностями одного метода.

Заряжение любого конденсатора, в том числе и емкости ДЭС, и уменьшение силы тока в цепи, содержащей этот конденсатор, после приложения к обкладкам некоторой разности потенциалов происходит по экспоненциальному закону. В то же время спад фарадеевского тока после наложения на электрод потенциала, достаточного для протекания электрохимической реакции, определяется обеднением приэлектродного слоя электродноактивным веществом и происходит по квадратичному закону.

Подчинение этих процессов разным законам приводит к тому, что ток ДЭС затухает раньше фарадеевского (рисунок 3.35). Это обстоятельство позволяет разделить ток двойного слоя и фарадеевский ток, проводя измерение в момент времени τ , и исключить первый.

Конечно, при этом приходится иметь дело с весьма малыми силами тока, но современные электронные схемы позволяют без особых искажений усилить малые токи до любых значений, необходимых для управления регистрирующим прибором.

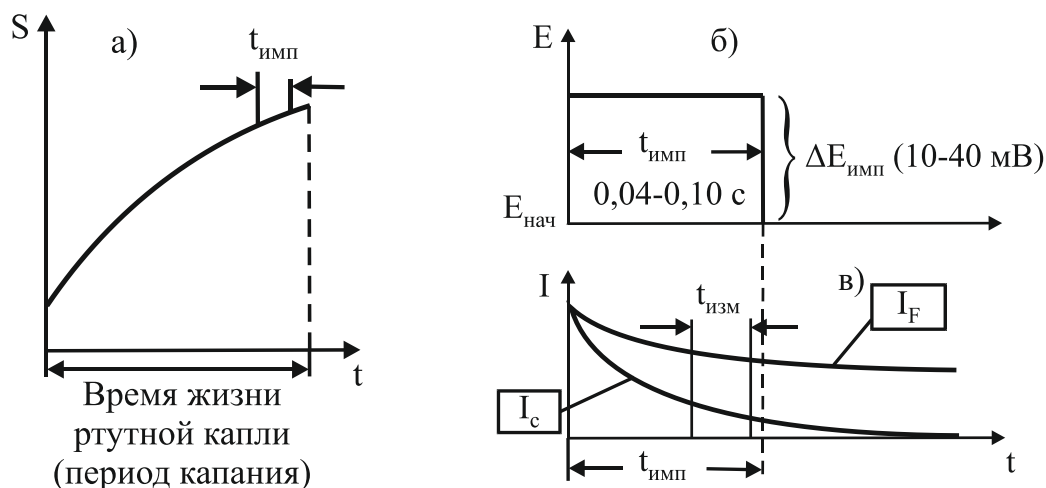


Рис. 3.35. Изменение поверхности ртутной капли (S) во времени (t) (а); прямоугольный импульс напряжения (б); изменение тока заряжения I_C и фарадеевского тока I_F во времени (в)

Сила тока, протекающего через электрод, пропорциональна его поверхности, а у растущей ртутной капли поверхность меняется. В связи с этим необходимо подавать импульс в определенный, и каждый раз в один и тот же момент жизни капли. Удобнее это делать в конце роста капли, перед ее отрывом, когда поверхность меняется во времени незначительно. При этом силу тока нужно измерять в конце импульса.

Существует две разновидности метода импульсной полярографии: *нормальная* и *дифференциальная*.

В *нормальной импульсной полярографии (НИП)* электрод в конце жизни каждой капли поляризуют прямоугольными импульсами продолжительностью 40–60 мс (миллисекунд) увеличивающейся высоты, причем каждый импульс начинается с E_0 (рис.3.36). Таким образом, на электрод накладывают все возрастающее напряжение, а силу тока измеряют в конце каждого импульса. Полученная полярограмма (рис. 3.37) не отличается от постоянноточковой.

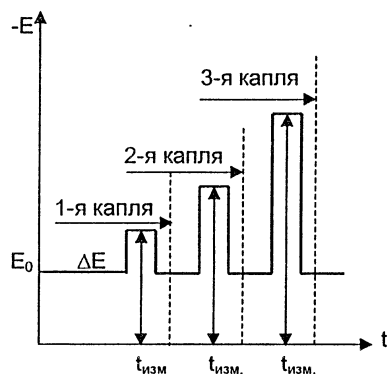


Рис. 3.36. Изменение потенциала электрода во времени в НИП

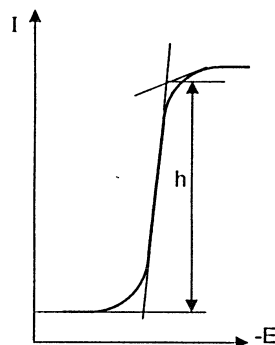


Рис. 3.37. Нормальная импульсная полярограмма

В *дифференциальной импульсной полярографии (ДИП)* электрод поляризуют, как и в постоянноточковой полярографии, медленно меняющимся напряжением, но в конце жизни каждой капли на электрод накладывают дополнительный импульс напряжения небольшой амплитуды, ≈ 50 мВ, и длительностью до 100 мс (рисунок 3.38).

Измеряют разность сил токов, протекающих до и после наложения импульса, в конце его действия, т. е. фактически *измеряют приращение силы тока*, отвечающее постоянному приращению потенциала.

В связи с этим кривая имеет форму пика с максимумом (рисунок 3.39), отвечающим $E_{1/2}$, являясь графиком зависимости dI/dE от E (по этим причинам метод и называют дифференциальным). Этот прием позволяет эффективно вычитать емкостной ток и измерять прирост только фарадеевского тока, то есть прирост тока, приходящийся на амплитуду импульса.

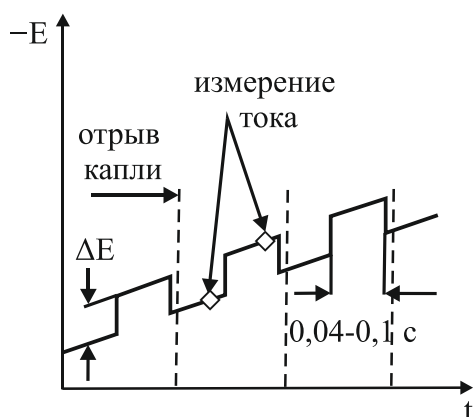


Рис. 3.38. Изменение потенциала электрода во времени в ДИП

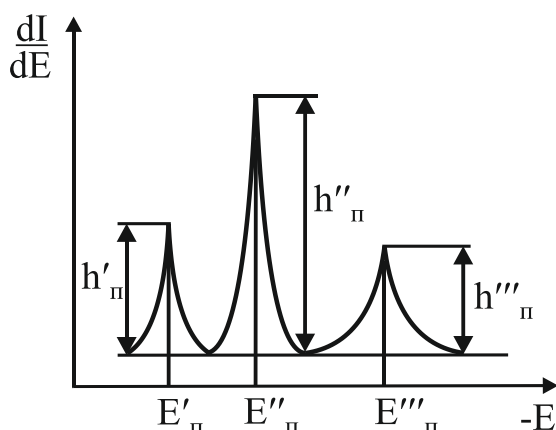


Рис. 3.39. Дифференциальная импульсная полярграмма многокомпонентного раствора

Вычитание тока заряжения позволяет заметно улучшить чувствительность. В благоприятных условиях можно с приемлемой точностью определять до 10^{-8} M восстанавливающегося вещества вместо 10^{-5} M, как в классической полярографии. Как показано на рисунке 3.40, дифференциальная импульсная полярграмма имеет форму производной классической полярограммы.

Этот же рисунок наглядно иллюстрирует сопоставление возможностей классической импульсной и дифференциальной импульсной полярографии.

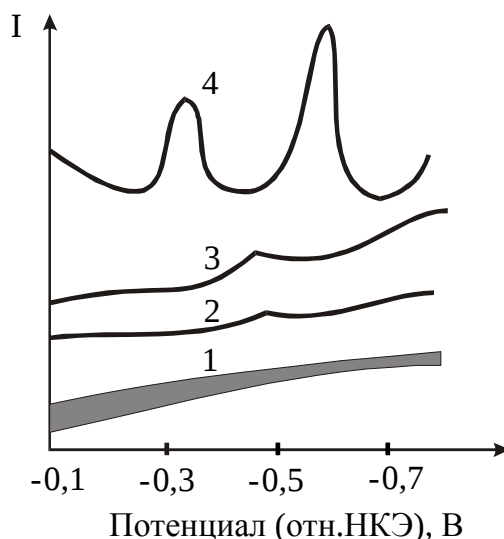


Рис. 3.40. Полярограммы 1 мкг/мл Pb^{2+} и Cd^{2+} на фоне 0,1M HNO_3 :
1 – классическая полярограмма; 2 – тестирующая классическая полярограмма;
3 – импульсная полярограмма; 4 – дифференциальная импульсная полярограмма

При малых амплитудах пик имеет более резко выраженную форму; сила тока пика линейно зависит от квадрата числа электронов, принимающих участие в реакции, что повышает чувствительность при опре-

делении многовалентных ионов. Сила тока пика является линейной функцией концентрации.

Аналитическое приложение имеет главным образом дифференциальная импульсная полярография.

3.4.2.3. Осциллографическая (высокоскоростная) полярография

Современное название этого метода – *хроноамперометрия с быстрой линейной разверткой потенциала*.

В классической полярографии сила тока измерялась при изменении напряжения с относительно небольшой скоростью. В осциллографической полярографии измеряются мгновенные значения тока при очень быстрых изменениях налагаемого напряжения – до десятков вольт в 1 с. Для фиксации таких быстрых изменений тока обычные гальванометры из-за своей инерционности непригодны, поэтому для получения вольт-амперной кривой используется безинерционный катодный осциллограф (отсюда и вытекает название метода).

Измерения в постоянноточковой полярографии требуют много времени и сложны пульсирующим характером измеряемого тока. Эта пульсация вызвана изменением поверхности электрода вследствие роста и отрыва ртутных капель. Площадь поверхности ртутной капли меняется во времени по закону $S \sim \tau^{2/3}$. Пульсацию тока можно устранить, а время снятия полярограммы сократить, если всю развертку потенциала производить на одной капле. Удобно это делать в конце жизни капли, когда площадь ее поверхности почти не изменяется. Поскольку время существования такого состояния незначительно, развертку потенциала надо совершать быстро и также быстро регистрировать отклик системы – изменение силы тока в ходе поляризации.

Введение быстрой развертки потенциала с регистрацией полярограммы на каждой отдельной ртутной капле создает новые условия протекания электродных процессов и аналитические возможности, что позволяет выделить этот метод в самостоятельный раздел полярографического метода, называемый вольт-амперометрией с линейной разверткой потенциала или со стационарным электродом.

Новые условия, возникающие при быстрой развертке, состоят в том, что в силу быстроты проведения процесса в реакцию вовлекается вещество только из весьма тонкого приэлектродного слоя раствора. Следствием этого является возникновение значительного градиента концентрации, а также реализация возможности израсходования всего электродноактивного вещества в приповерхностном слое. Это приводит к существенно бóльшим значениям силы тока при той же концентрации вещества в растворе (по сравнению с предельным диффузионным током

в постоянноточковой полярографии). Это вполне естественно, поскольку сила тока через единицу поверхности обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя, а значение последнего существенно меньше в случае вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала.

Кроме того, изменяется и форма полярограммы. Истощение в ходе электролиза электродноактивного вещества в приповерхностном слое приводит к существенному снижению количества его, поступающего из объёма раствора в зону реакции в единицу времени. По этой причине сила тока достигает максимального значения, затем уменьшается, а полярограмма приобретает вид кривой с максимумом (рис. 3.41).

Причина образования волны такой формы заключается в том, что при быстрой развёртке потенциала массоперенос восстанавливающегося вещества к электроду за счет диффузии происходит очень медленно и устойчивое состояние никогда не достигается.

Потенциал максимума $E_{\max}$ связан с величиной $E_{1/2}$ соотношением:

$$E_{\max} = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{zF} \quad (3.69)$$

или при 25°C

$$E_{\max} = E_{1/2} - \frac{0,028}{z} \quad (3.70)$$

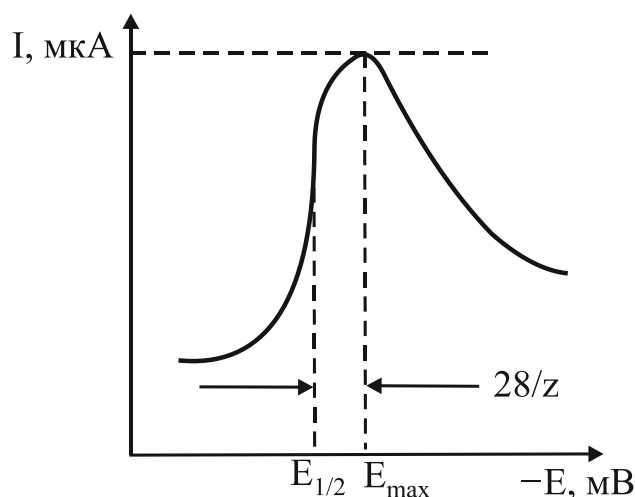


Рис. 3.41. Типичная высокоскоростная полярограмма (показано соотношение между потенциалом полувысоты и потенциалом пика)

Величина тока максимума для обратимой системы описывается уравнением Рэндласа-Шевчика, которое подобно уравнению Ильковича, но учитывает скорость развёртки потенциала:

$$I_{\max} = k \cdot z^{3/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot D^{1/2} \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)^{1/2} \cdot C \quad (3.71)$$

Одна из простейших принципиальных схем для осциллографической полярографии приведена на рисунке 3.42.

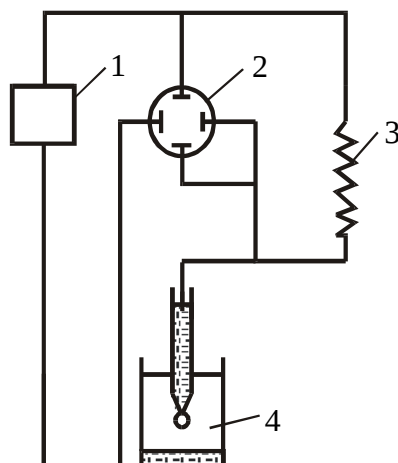


Рис. 3.42.. Принципиальная схема катодного безинерционного осциллографа:
1 – источник тока; 2 – труба осциллографа; 3 – калиброванное сопротивление;
4 – полярографическая ячейка

От источника 1 на ячейку 4 подаются различные типы напряжения: пилообразное, треугольное, синусоидальное и некоторые другие виды напряжения от 0 до 2-2,5 В.

Понятно, что и сила тока в цепи изменяется с такой же скоростью, и поэтому для фиксации ее применяют безинерционный катодный осциллограф. На горизонтальные пластины трубки осциллографа 2 (см. рисунок 3.42) подается разность напряжений между электродами полярографической ячейки 4. На вертикальные пластинки трубки подается разность напряжений, которая на калиброванном сопротивлении 3 будет пропорциональна силе тока, проходящего через ячейку 4. При этом на экране осциллографической катодной трубки получается характерная осциллографическая волна с максимумом (рисунок 3.43-а).

Резкое увеличение тока вызывается разрядом восстанавливающегося на электроде вещества, а спад его – уменьшением концентрации в приэлектродном слое этого вещества в результате выделения его на электроде.

Потенциал пика $E_{\text{пика}}$ характеризует природу восстанавливаемого иона, а высота пика $H_{\text{пика}}$ – его концентрацию в растворе.

В присутствии нескольких восстанавливающихся ионов получается полярограмма, изображенная на рисунке 3.43-б.

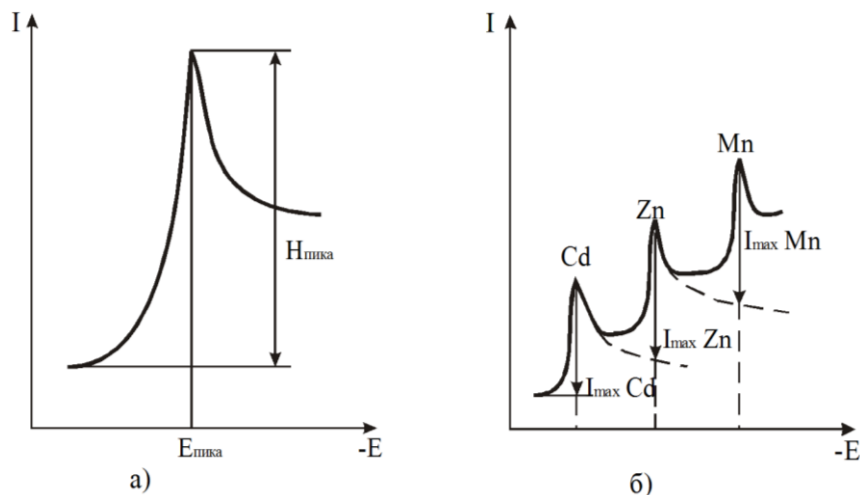


Рис. 3.43. Осциллографические полярogramмы

Второе и последующие вещества (в данном случае Zn и Mn) определить количественно с высокой точностью невозможно, поскольку необходимо экстраполировать начальный участок для вычитания остаточного тока.

3.4.2.4. Циклическая полярография

Этот метод является разновидностью осциллографической (высокоскоростной) полярографии, в которой направление развертки потенциала после достижения потенциала восстановления изучаемого вещества меняется на обратное. Для этого вместо поляризующего напряжения с линейной разверткой на ячейку подают поляризующее напряжение треугольной формы (рисунок 3.44-а).

Типичная кривая, получаемая при таком способе поляризации электрода, показана на рисунке 3.44-б.

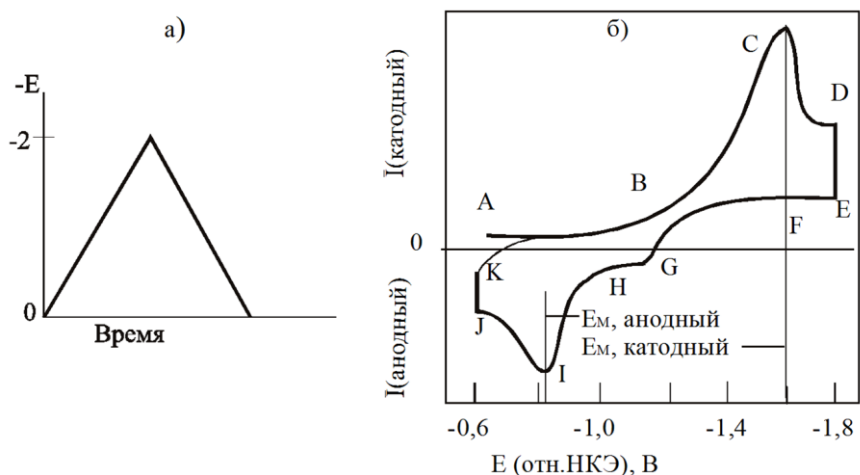


Рис.3.44. Циклическая полярография:

а – треугольная развертка поляризующего напряжения;

б – циклическая вольтамперограмма $10^{-3}M Zn^{2+}$ на фоне $2M NH_3/NH_4Cl$

Весь процесс происходит во второй половине или даже ближе к концу жизни капли ртути. В начальный момент развертки (вблизи точки *A*) через ячейку протекает только остаточный ток, пока потенциал не станет достаточно отрицательным, чтобы произошло восстановление какого-либо из присутствующих в растворе веществ. В данном примере в растворе находятся ионы цинка, и поэтому получится точно такая же кривая с максимумом, как показано на рисунке 3.41.

В точке *D* направление развертки меняют на обратное, и потенциал электрода начнет уменьшаться с той же самой скоростью, с какой он увеличивался при развертке в прямом направлении. Внезапное падение (от *D* до *E*) вызвано обращением приэлектродного слоя, как и в интервале потенциалов от точки *B* до точки *D*. Как только потенциал достигает точки *F*, наступает устойчивое состояние, контролируемое диффузией, и ток снижается до величины, соответствующей площадке *G-H*, по сути дела достигая величины остаточного тока. В интервале потенциалов *H-I-J* окисляется металлический цинк, образующийся в предыдущей реакции восстановления, в результате чего протекает контролируемой диффузией анодный ток. В точке *J* направление развертки потенциала снова меняется на обратное. Ток вновь резко увеличивается от *J* до *K*, фактически возвращаясь к исходной величине.

То, что ток в точке *I* не равен току в точке *C*, можно отчасти объяснить неполным удалением металлического цинка из капли ртути и отчасти неравенством коэффициентов диффузии ионов, предположительно $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в водном растворе и атомов цинка в амальгаме. Ясно, что градиенты концентраций, определяющие диффузию этих частиц, также сильно различаются.

Рассмотренная в качестве примера электродная реакция, скорее всего, необратима. На это указывает большая разность (около 0,8 В) потенциалов анодного и катодного пиков; для обратимого процесса при $z=2$ эта разность при 25 °С должна составлять 0,028 В.

Идеальная полярограмма для обратимого процесса приведена на (рис.3.45). График изменения потенциала во времени имеет вид равнобедренного треугольника (см. рисунок 3.44-а) и потенциал электрода как бы «качается» между заданными начальными и конечными значениями.

В случае обратимости электродной реакции, вещество, восстановившееся в ходе катодной поляризации, в силу быстроты изменения потенциала не успевает за счет диффузионного переноса покинуть приэлектродный слой и обратно окисляется в ходе второй части цикла – анодной поляризации электрода. Полярограмма приобретает вид двух равных пиков токов разной полярности (см. рисунок 3.45-б), сдвинутых

относительно друг друга на 58 мВ. Если продукт реакции нестабилен, то анодный ток равен нулю. Это является хорошим методом установления природы электродной реакции.

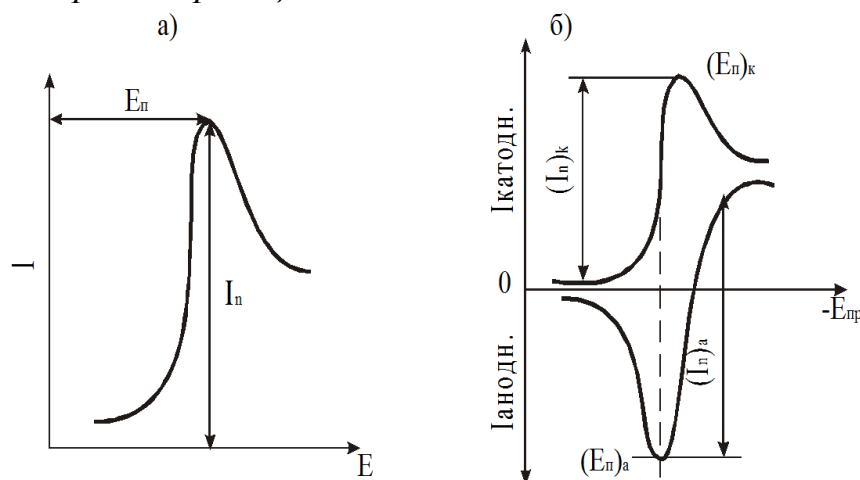


Рис.3.45. Вольтамперограмма с линейной разверткой (а) и циклическая полярограмма (б): $(I_{п})_{к,а}$ – анодная и катодная силы тока пика; $(E_{п})_{а,к}$ – анодный и катодный потенциал пика; (скорость развертки 200 мВ/с)

Проведение измерений на твердом электроде с неизменяемой продуктами реакции поверхностью позволяет получить на экране осциллографа стабильную поляризационную кривую.

Циклическая полярография (вольтамперометрия) – очень ценный способ обнаружения числа присутствующих в растворе электродноактивных веществ, одновременно пригодный для установления обратимости электродного процесса.

Этот метод применим для изучения кинетики электродных процессов и определения устойчивости присутствующих веществ. В количественном анализе он используется не очень часто, но его используют для изучения механизма электродного процесса и характеристики его обратимости.

Критериями обратимости электродного процесса является выполнение следующих условий:

- 1) соотношение токов $I_{п,анодн}/I_{п,катодн} = 1$ (то есть анодный и катодный пики симметричны) и не зависит от скорости развертки потенциала;
- 2) разность потенциалов катодных и анодных пиков

$$\Delta E_{п(к,а)} = 0,058/z \text{ [В]}.$$

Признаком необратимости электродного процесса служит увеличение разности потенциалов катодного и анодного пиков:

$$\Delta E_{п(к,а)} > 0,058/z \text{ [В]}.$$

3.5. Вольтамперометрия

Согласно современной классификации вольтамперометрических методов собственно *вольтамперометрией* называют методы, основанные на изучении зависимостей $I = f(E)$ при использовании любого другого электрода, кроме капающего ртутного.

Различают:

- прямую вольтамперометрию,
- косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование);
- инверсионную вольтамперометрию.

Таковыми электродами обычно служат стационарные или вращающиеся платиновые или графитовые и довольно часто – *стационарный висящий капельный* (но не капающий) *ртутный электрод*. Под стационарностью понимается постоянство площади рабочей поверхности электрода.

Следует отметить, по крайней мере, две особенности, отличающие платиновый и графитовый электроды от капающего ртутного.

Первая заключается в том, что поверхность платиновых и графитовых электродов *не возобновляется* во время регистрации вольтамперограммы. Это приводит к тому, что на стационарных электродах получаются волны со спадом тока (рисунок 3.46; см. также осциллополюрограммы). Спад тока после достижения максимума вызван обеднением приэлектродного слоя.

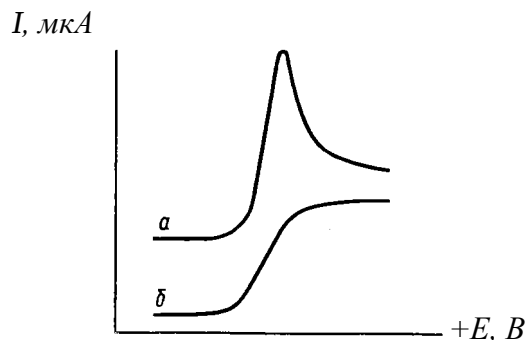


Рис. 3.46. Вольтамперограммы, получаемые на стационарном (а) и вращающемся (б) твёрдом электроде

Если же электрод вращать (либо вращать стаканчик с раствором), то при скорости вращения выше 400 об/мин получают нормального вида вольтамперограммы той же формы, что и для РКЭ. Воспроизводимость результатов на вращающемся электроде значительно выше, чем на стационарном. Невозобновление поверхности электрода приводит к тому, что на поверхности накапливаются продукты электродной реакции и часто они довольно трудно удаляются с поверхности. Кроме это-

го, на платиновом электроде образуются оксидные пленки. Все это приводит к тому, что воспроизводимость вольтамперограмм при повторных съемках значительно хуже, чем воспроизводимость полярограмм. Поверхность электрода необходимо очищать, иногда перед каждым опытом. Для очистки электрода используют различные методы: механические (полировка тонкой наждачной бумагой), химические и электрохимические (использование быстрой циклической развертки потенциала, либо выдерживание при очень отрицательных или очень положительных потенциалах). Значительно легче очищается поверхность графитовых электродов, поэтому их используют сейчас чаще, чем платиновые. Недостатком графитового электрода является достаточно высокий остаточный ток.

Вторая особенность этих электродов обусловлена тем, что перенапряжение разряда ионов водорода на графитовом и особенно на платиновом электроде значительно ниже, чем на ртутном (рисунок 3.47). В результате для этих электродов характерна иная область поляризации и в основном их используют в анодной области потенциалов.

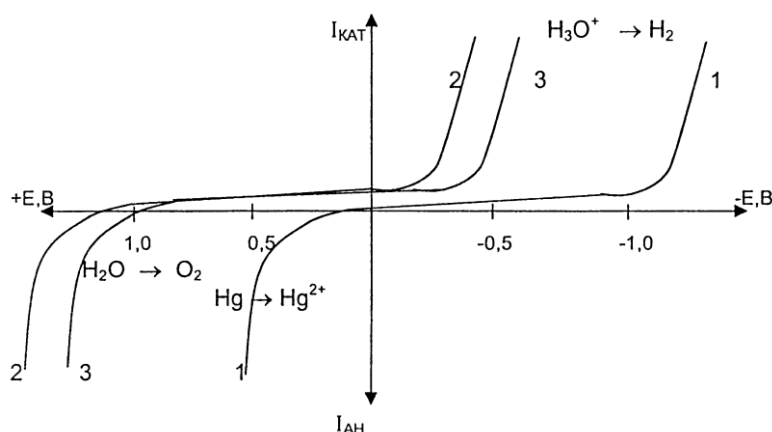


Рис. 3.47. Вольтамперные кривые выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) на ртутном каплюющем (1), платиновом (2) и графитовом (3) электродах в 1 М растворе серной кислоты

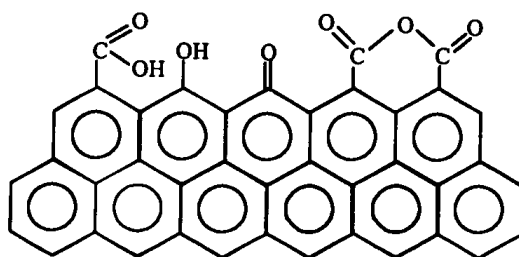
Из рисунка 3.47 видно, что область поляризации любого электрода, доступная для изучения электрохимических реакций, ограничивается потенциалами электрохимических реакций с участием компонентов фонового электролита и материала электрода. Ртутный электрод вследствие высокого перенапряжения разряда ионов водорода можно использовать в области высоких отрицательных потенциалов. На графите и платине разряд ионов водорода протекает значительно легче, поэтому область поляризации этих электродов ограничена значительно более низкими отрицательными потенциалами. В области же анодных потен-

циалов применение ртутного электрода ограничено потенциалом окисления металлической ртути. Этот процесс протекает довольно легко (при потенциале около 0 В в щелочной среде и при $+(0,2-0,4)\text{ В}$ в кислой) и поэтому ртутный электрод практически неприменим в анодной области потенциалов. Платиновый же и графитовый электроды пригодны до потенциалов $+(1,4-1,6)\text{ В}$. При более высоких положительных потенциалах на электроде протекает реакция с участием растворённого кислорода.

Платиновый и графитовый электроды применяют для изучения анодных процессов, а также катодных процессов, протекающих при положительных потенциалах (например, для ионов плутония), то есть с участием легковосстанавливающихся веществ.

Для изготовления электродов можно использовать и другие углеродные материалы (пирографит, стеклоуглерод) или пасту из угольного порошка и подходящей связующей органической жидкости, например силоксана или нуйола. Интервал поляризации этих электродов примерно такой же, как и графитового (от $+1,3$ до $-1,0\text{ В}$).

Свойства электрода зависят не только от материала, из которого он изготовлен, но и от состояния его поверхности, поэтому их можно существенно изменить, нанеся на поверхность тонкий слой вещества-модификатора. Такие электроды называют *химически модифицированными*. Для нанесения модификатора используют либо хемосорбцию, либо сшивку модификатора с поверхностью электрода ковалентной связью. Удобным материалом для изготовления модифицированных электродов является графит. Графитированный углерод состоит из гигантских слоев конденсированных ароматических колец, на поверхности которых содержатся различные функциональные группы:



Число их невелико и они, скорее всего, сконцентрированы вдоль дефектов поверхности и образуют край (или границу) поверхности. Высокая плотность p -электронов способствует сильному хемосорбционному взаимодействию. Вследствие усиления адсорбционных свойств поверхности на модифицированных электродах можно проводить предварительное концентрирование определяемого компонента и тем самым повышать чувствительность его определения.

3.5.1. Прямая вольтамперометрия

Подобно полярографии она основана на измерении тока при линейной развёртке потенциала, подаваемого на стационарный (не ртутный капаящий) рабочий электрод. Метод пригоден для изучения и определения веществ, восстанавливающихся или окисляющихся в интервале поляризации платинового и графитового электрода, в том числе широко применяется в органической химии. Прямая вольтамперометрия и полярография дополняют друг друга, расширяя рабочие области потенциалов; по своим аналитическим характеристикам (чувствительность, точность, избирательность) эти методы сравнимы между собой.

3.5.2. Амперометрическое титрование

Амперометрия является косвенным методом и относится к таким электрохимическим методам анализа, в которых приложенный к ячейке потенциал поддерживают постоянным, а протекающий через ячейку ток является функцией концентрации, времени и ряда других факторов.

В принципе для контроля за ходом титрования можно использовать любой неравновесный метод электрохимического анализа, однако на практике единственным методом, широко применяемым в этих целях, является вольтамперометрия (и ее подкласс – полярография). При проведении амперометрического титрования постоянный потенциал, который поддерживают на электроде, соответствует потенциалу плато с диффузионным характером протекания тока. В процессе титрования измеряют силу тока, протекающего через электрод. Амперометрическое титрование может быть основано на любой стехиометрической химической реакции – *кислотно-основной, осаждения, редокс-реакции или реакции комплексообразования*, – если концентрацию растворенных веществ можно контролировать вольтамперометрически.

В этом методе потенциал рабочего электрода устанавливают равным потенциалу диффузионного плато для некоторого вещества, которое либо образуется, либо удаляется в процессе реакции, при этом ход титрования контролируют обычно по характеру изменения силы тока, протекающего через электрод.

Суть метода косвенной вольтамперометрии (амперометрического титрования) легко понять из приведенного ниже рисунка 3.48. В левой части этого рисунка представлены вольтамперограммы вещества, окисляющегося или восстанавливающегося на индикаторном электроде. Поскольку величина диффузионного тока зависит от концентрации, то эту зависимость можно положить в основу амперометрического титрования. Для этого на индикаторном электроде устанавливают потенциал, соответствующий площадке диффузионного тока.

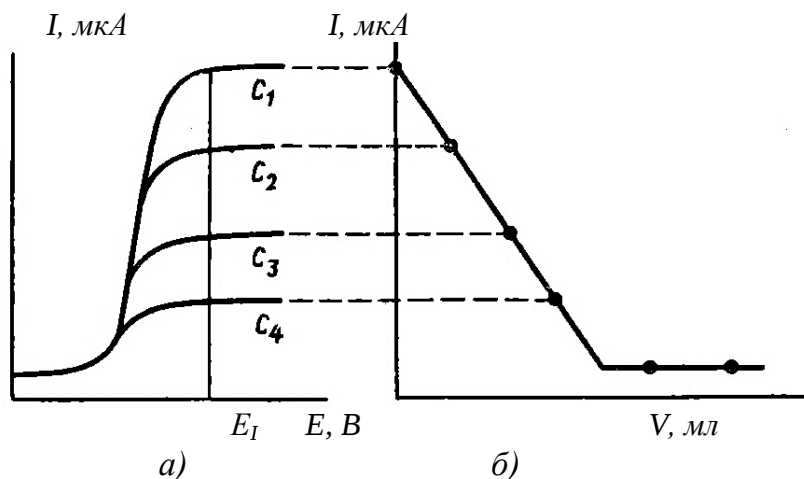
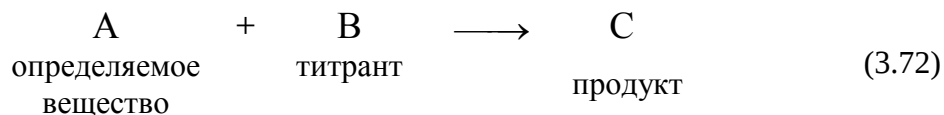


Рис.3.48. Вольтамперограммы (а) электроактивного вещества при различных концентрациях ($C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) и изменение катодного тока (б) при постоянном потенциале электрода E_1 в процессе титрования этого вещества неэлектроактивным титрантом (кривая амперметрического титрования).

Далее в электролитическую ячейку с электроактивным веществом добавляют титрант, реагирующий с ним и вызывающий уменьшение его концентрации, и измеряют величину тока после добавления каждой порции титранта. Зависимость величины предельного тока от количества добавленного реактива представляет собой типичную кривую амперметрического титрования в координатах сила тока - объем титранта ($I_d - V$), которая состоит из двух линейных участков; точку эквивалентности находят графически. Таким образом,

амперометрическое титрование – это титриметрический метод анализа, в котором для обнаружения конечной точки титрования используют изменение тока электроактивного вещества, участвующего в реакции титрования, при постоянном потенциале индикаторного электрода.

Для установления конца титрования можно следить за изменением тока восстановления или окисления любого из участников химической реакции при титровании:



В зависимости от того, какой из участников химической реакции электроактивен (помечен звездочкой*), при выбранном для титрования потенциале электрода, кривая титрования будет иметь разную форму (рисунок 3.49).

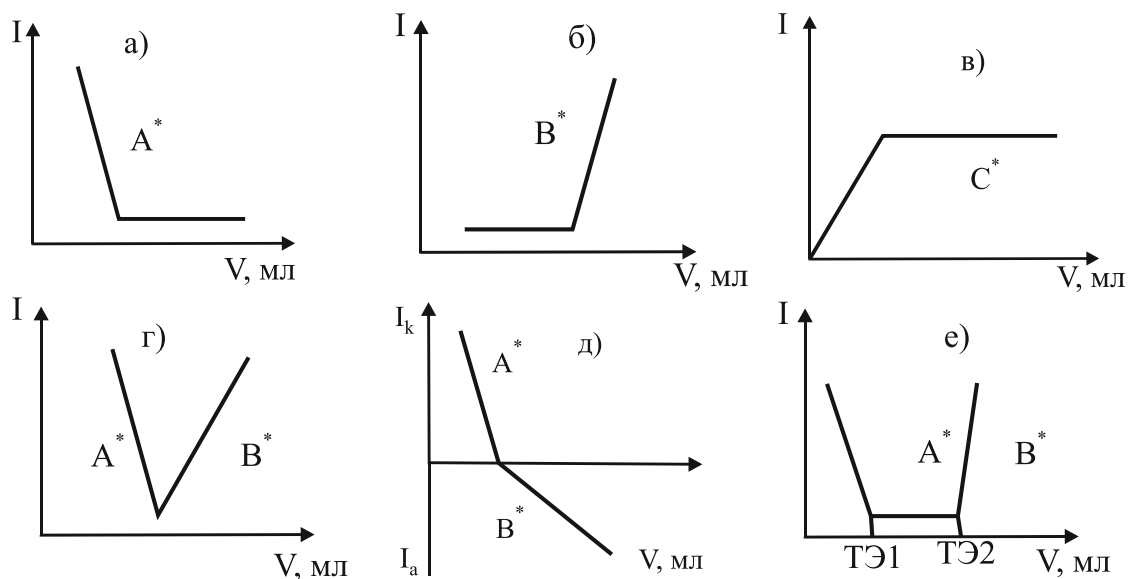


Рис.3.49. Возможные виды кривых амперометрического титрования при потенциале титрования:

- а – электроактивно титруемое вещество,*
- б – электроактивен титрант,*
- в – электроактивен продукт реакции,*
- г – электроактивны и титруемое вещество и титрант,*
- д – аналогично «г», но титруемое вещество восстанавливается, а титрант окисляется;*
- е – электроактивно одно из двух титруемых веществ и титрант.*

Эти зависимости можно интерпретировать следующим образом.

1) В электродную реакцию вступает только титруемое вещество A , т. е. оно электроактивно. Тогда кривая титрования соответствует приведенной на рисунке 3.49-а.

2) Электроактивным веществом является титрант B – в этом случае предельный ток этого вещества появляется и возрастает после точки эквивалентности ($TЭ$) по мере добавления избытка реактива (рисунок 3.49-б).

3) Возможны и такие случаи, когда при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически неактивны как определяемое вещество, так и титрант. Электрохимически активное вещество образуется в процессе титрования и, восстанавливаясь (или окисляясь) на электроде, оно дает диффузионный ток (рисунок 3.49-в).

4) В электродную реакцию вступают оба реагирующих вещества A и B , т. е. и определяемое вещество, и титрант – электроактивны. В большинстве случаев потенциалы восстановления или окисления веществ A и B различны, поэтому при титровании могут быть получены кривые различного вида в зависимости от того, при каком потенциале электро-

да проводится амперометрическое титрование. В случае, когда титрование проводят при потенциале, достаточном для достижения предельного тока обоих веществ, получаются кривые, аналогичные приведённым на рисунке 3.49-г. До $TЭ$ ток обусловлен восстановлением или окислением вещества A , так как добавляемое к раствору вещество B сразу вступает в реакцию. После $TЭ$ ток обусловлен восстановлением или окислением избыточного вещества B в растворе.

5) Если же (в отличие от рисунка 3.49-г) одно из веществ при данном потенциале будет восстанавливаться, а другое окисляться, то ток после конечной точки титрования (КТТ) изменит свое направление (рисунок 3.49-д).

6) Если в определяемом растворе присутствуют разные ионы, способные давать соединения с одним и тем же титрантом, и один из этих ионов электроактивен при данном потенциале, а другой – нет, то получается кривая титрования, приведённая на рисунке 3.49-д.

Индикаторными электродами для амперометрического титрования служат вращающиеся платиновый или графитовый электроды. Большое число органических реагентов, окисляющихся при потенциалах поляризации этих электродов и пригодных в качестве титрантов, позволяет найти условия для селективного определения многих элементов. Селективность определения можно повысить, подобрав условия для протекания химической реакции в процессе титрования. Это можно сделать, регулируя pH и вводя маскирующие реагенты для устранения влияния примесей.

Ртутный капаящий электрод в амперометрическом титровании применяют гораздо реже. К его помощи обычно прибегают, проводя титрование по току восстановления определяемого иона металла. Селективность таких определений не очень высока. Кроме того, в этом случае необходимо удалять растворенный кислород и ждать успокоения раствора после перемешивания при прибавлении очередной порции титранта.

Перед титрованием необходимо провести вольтамперометрические исследования, в результате которых устанавливают условия титрования для определения индикации конечной точки. Прежде всего необходимо подобрать электрод, на котором электроактивен хотя бы один из участников реакции (определяемый ион, титрант или продукт их взаимодействия), протекающей при титровании. Нужно также определить потенциал электрода, при котором наблюдается линейная зависимость между током окисления (или восстановления) электроактивного вещества и его концентрацией, и обеспечить полноту протекания химической реакции, лежащей в основе титрования.

Титрование с двумя индикаторными электродами (биамперометрическое титрование). В анализируемый раствор погружают два одинаковых инертных электрода, например, платиновых, между которыми с помощью внешнего источника поддерживается небольшая разность потенциалов (10–50 мВ) и в ходе титрования отмечают силу тока. До начала титрования ток практически равен нулю, так как в отсутствие окислительно-восстановительной пары при столь малой разности потенциалов электродные процессы не происходят. После введения титранта в растворе появляются две окислительно-восстановительные пары. Чем больше обратимость редокс-системы, тем меньшее напряжение требуется налагать на электроды. Возникновение тока в ячейке связано с протеканием электрохимических процессов на обоих электродах. Вид кривых титрования (рисунок 3.50) зависит от обратимости катодного и анодного процессов.

Для полностью обратимой пары определяемого вещества (например, Fe^{3+}/Fe^{2+}) окисленная форма которого восстанавливается на катоде ($Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$), а восстановленная форма окисляется на аноде ($Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$), максимум тока будет наблюдаться при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм, когда раствор оттитрован на 50%. Поскольку индикаторные электроды одинаковы, одинаков и вклад катодного и анодного процессов в величину тока. Поэтому кривая титрования симметрична, при этом до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю. Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима, ток после точки эквивалентности остается равным нулю (рисунок б), если пара титранта обратима, то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия в электродном процессе пары титранта (рисунок в).

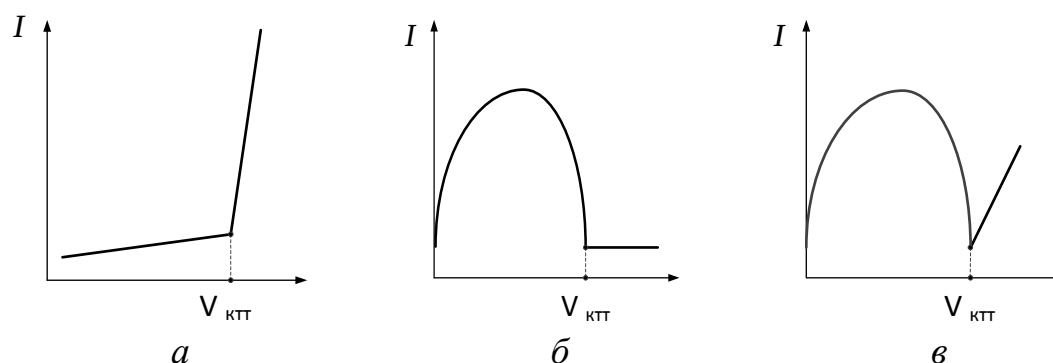


Рис. 3.50. Кривые амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами: а – титрование необратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом; б – титрование обратимой редокс-системы электрохимически необратимым титрантом; в – титрование обратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом

Примером реакции, в которой обратимая система титруется необратимой, является перманганатометрическое определение соли Мора:



В реакции титрования железа(II) солью церия(IV):



обе окислительно-восстановительные пары обратимы.

В методе биамперометрического титрования часто отпадает необходимость в построении кривой титрования, т. к. точка эквивалентности может быть определена по резкому прекращению или появлению тока.

Достоинством метода амперометрического титрования является прежде всего экспрессность и простота. При этом определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным; метод быстрый, не нужно снимать всю вольтамперограмму, не нужно строить градуировочный график, это метод серийного анализа. В ряде случаев можно достичь более высокой избирательности, так как для индикации конечной точки можно использовать изменение тока титранта. Для построения кривой титрования по измерениям тока после прибавления нескольких порций титранта до и после конечной точки требуется гораздо меньше времени, чем на регистрацию вольтамперограмм и построение градуировочного графика в методе прямой вольтамперометрии. Кроме того, обычно нет необходимости удалять растворенный кислород, что также сокращает время анализа. Для амперометрического титрования не нужна дорогостоящая аппаратура: достаточно иметь миллиамперметр, делитель напряжения и источник постоянного напряжения на 1,5–2 В. Амперометрическое титрование применяют при анализе разбавленных растворов (10^{-2} – 10^{-5} моль/л). Ошибка метода при количествах определяемого вещества 1–0,1 мг не превышает обычно $\pm 2\%$.

Метод более универсален, чем прямая вольтамперометрия, так как определяемое вещество не обязательно должно быть электроактивным.

Амперометрические методы титрования урана, плутония, тория

Амперометрические методы определения урана и плутония не нашли широкого применения, а для тория их применение неизвестно.

Для урана большинство этих методов основано на титровании четырехвалентного урана некоторыми окислителями – ванадатом аммония, трёхвалентным железом.

Известен метод определения, основанный на реакции осаждения ионов уранила ферроцианидом калия, в которой образуется двойной

ферроцианид состава $5(UO_2)_2 \cdot [Fe(CN)]_6 \cdot 3K_4[Fe(CN)_4]$.

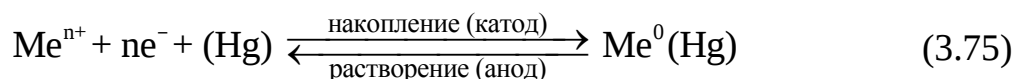
Для плутония известно прямое амперометрическое восстановительное восстановительное титрование $Pu(VI)$ двухвалентным железом в среде $2 N H_2SO_4$. Для предварительного окисления плутония до шестивалентного состояния используют горячую хлорную кислоту, при этом удаления её избытка не требуется: достаточно простого разбавления водой.

По точности и чувствительности методы амперометрического титрования, как правило, уступают потенциометическому титрованию.

3.5.3. Инверсионная вольтамперометрия

Методы инверсионной вольтамперометрии (ИВ, ИВА) наиболее часто используются для определения *следовых* количеств и в вещественном анализе. По сравнению с традиционными полярографическими методами инверсионная вольтамперометрия чувствительнее в 10^3 – 10^5 раз: пределы обнаружения находятся в диапазоне 10^{-9} – $10^{-11} M$, а в некоторых случаях достигают даже $10^{-12} M$. Метод является самым чувствительным в инструментальной аналитике и превосходит другие методы анализа следов в отношении правильности измеряемых значений. Методом ИВА возможно определение десятков элементов в рабочей области потенциалов в интервале от +1,5 до +2,5 В.

В основе метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) лежит принцип *предварительного электрохимического – электролитического или адсорбционного – концентрирования* определяемого компонента на индикаторном электроде в виде металла, труднорастворимого соединения ртути, амальгамы на поверхности ртутного электрода или адсорбируется в форме комплексного соединения. Затем при *обратной* быстрой развёртке потенциала регистрируют вольтамперограмму восстановления (или окисления) продукта электронакопления. Например, при анализе микропримесей ионов металла для классического случая электролиза на *ртутном капельном* (не путать с ртутным *капающим*!) или ртутном пленочном электродах проводят его катодное восстановление:



восстановленный металл растворяется в ртути с образованием амальгамы, а при обратном анодном процессе будет иметь место растворение металла, то есть металл окисляется до ионного состояния и переходит в раствор. Иначе говоря, *стадия определения отвечает процессу, обратному накоплению*; отсюда и происходит термин «инверсионная» вольтамперометрия.

Поскольку в результате концентрирования в фазе электрода или на границе электрод/раствор определяемый компонент находится в существенно большей концентрации, чем в исследуемом растворе и так как количество электричества, переносимое на обеих этих стадиях, одно и то же, то ток на быстрой стадии измерения должен быть намного выше, чем на стадии накопления. В результате достигается значительное (во много раз – на несколько порядков) повышение чувствительности метода. В дополнение к этому нужно отметить следующее: так как концентрирование и определение проводятся на том же самом электроде без смены раствора, то тем самым почти полностью исключаются систематические погрешности, связанные с загрязнением анализируемого раствора или улетучиванием компонентов.

В результате предварительного концентрирования (накопления) в этом методе происходит значительное увеличение фарадеевской составляющей I_F (т. е. аналитического сигнала) и вследствие этого достигается радикальное улучшение соотношения фарадеевского и ёмкостного токов I_F/I_C .

Главными отличиями ИВ от классической полярографии (прямой вольтамперометрии) являются: 1) наличие стадии накопления (электроконцентрирования) определяемого вещества; 2) применение стационарных (обычно твердых) электродов вместо капающих. На стадии снятия вольтамперограммы форма налагаемого напряжения и способ обработки аналитического сигнала аналогичен рассмотренным для различных разновидностей полярографии.

Этот выдающийся электрохимический метод находит применение с 1960 г. Он сыграл важную роль в развитии атомной промышленности, производстве полупроводников; он и возник в связи с необходимостью определения примесей в сверхчистых веществах.

До появления этой блестящей идеи использовать для концентрирования вещества самый чистый «реагент» (электрический ток) со дня рождения полярографии (1922 г.) прошло почти сорок лет.

В вольтамперометрических методах, использующих предварительное *электролитическое* концентрирование определяемого элемента, в зависимости от характера инверсионного процесса (*окисления* или *восстановления*) различают **анодную инверсионную вольтамперометрию** и **катодную инверсионную вольтамперометрию**, а в случае адсорбционного концентрирования на электроде анализируемых веществ метод называется **адсорбционной инверсионной вольтамперометрией**.

3.5.3.1. Анодная инверсионная вольтамперометрия

Анодная ИВ является наиболее распространенным вариантом метода. Она основана на предварительном *электролитическом концентрировании* при потенциале, отвечающем диффузионному плато, с последующим окислением продукта накопления (регистрацией анодной вольтамперограммы). Взаимосвязь стадий накопления и определения показана на рисунке 3.51.

Аналитическим сигналом является высота анодного тока (I_p), пропорциональная концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал анодного пика E_p характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях (подобно полярографическому потенциалу полуволны он является характерной величиной, которая не зависит ни от концентрирования, ни от скорости накопления).

Этим методом могут быть определены все металлы, которые образуют растворимые ртутные амальгамы или могут быть электролитически выделены на углеродных электродах или на электродах из благородных металлов.

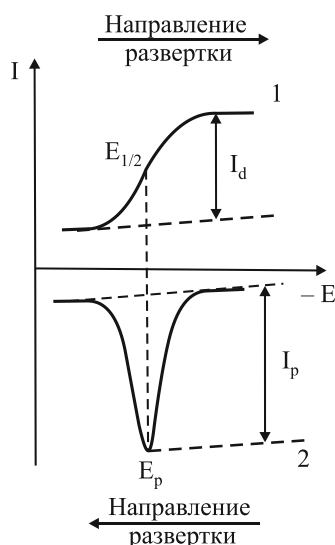


Рис.3.51. Схема инверсионно-вольтамперометрического определения.

1 – стадия накопления; 2 – стадия растворения.

Процесс измерений, как правило, включает четыре стадии:

1. *Электрохимическая регенерация поверхности* индикаторного электрода: потенциал регулируется в пределах 0–650 мВ), продолжительность её находится в пределах 20–30 с.

2. *Электроконцентрирование* – электролитическое накопление определяемых металлов на поверхности индикаторного электрода в режиме предельного тока.

3. Успокоение раствора перед съемкой вольтамперной кривой.

4. Измерительная стадия – развертка потенциала (от потенциала накопления до потенциала растворения полученного продукта) и регистрация инверсионной вольтамперограммы растворения сконцентрированного определяемого вещества. Скорость линейной развертки потенциала задается в пределах 100–500 мВ/с.

Общий ход анализа представлен на рис. 3.52.

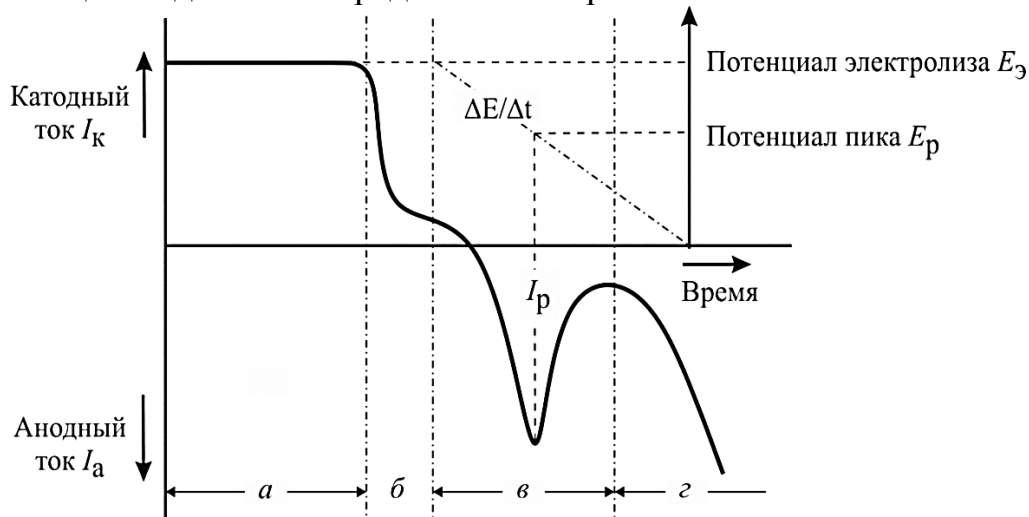


Рис. 3.52. Схема эксперимента и вольт-амперная кривая при определении методом анодной инверсионной вольтамперометрии

$E_э$ – потенциал накопления; $\Delta E/\Delta t$ – скорость изменения напряжения; E_p – потенциал пика; I_p – ток пика; a – время накопления; $б$ – время успокоения раствора; $в$ – стадия определения (растворения); $г$ – анодное растворение материала ртутного электрода

Стадия концентрирования. Стадия накопления (отрезок «а» на рисунке 3.52) – интервал времени, в течение которого определяемое вещество выделяется на рабочем электроде в условиях перемешивания раствора и при постоянном напряжении. Потенциал выбирается так, чтобы нужная электродная реакция протекала с должной скоростью. Как правило, потенциал накопления должен быть примерно на 0,2–0,4 В более отрицательным, чем потенциал полуволны.

«Доставка» определяемого вещества к поверхности электрода происходит путем диффузии и конвекции (раствор на стадии накопления перемешивается). Поэтому на ток электролиза $I_э$ влияют не только диффузионные соотношения, но и гидродинамические условия, от которых зависит характер потока: ламинарный или турбулентный (при высоких скоростях перемешивания или при работе с вращающимися электродами).

Анализируемое вещество выделяется на электроде в виде металла, труднорастворимого соединения или адсорбируется как комплексное

соединение. Поскольку выделение вещества на электроде происходит всегда неполно, для получения воспроизводимых результатов нужно строго соблюдать условия анализа: время и потенциал накопления; форму, расположение перемешивающего устройства и скорость перемешивания; объем пробы и площадь поверхности электрода (площадь поверхности ртутных капель или пленок).

Реакции, используемые для электролитического накопления. Для накопления вещества могут быть использованы различные электрохимические и химические реакции. Чаще всего используются следующие типы реакций.

1. Металлы, способные образовывать достаточно концентрированные амальгамы, могут быть сконцентрированы на стационарном ртутном электроде. Металл, образующийся при электровосстановлении ионов раствора, растворяется в ртутном электроде, затем он анодно растворяется из амальгамы: регистрируется анодный ток.

2. Ионы металла могут быть восстановлены до металла и накоплены на подходящем инертном электроде (например, из благородного металла, графита) в виде пленки. Этот процесс наиболее часто используется для определения ртути, благородных металлов и металлов, не образующих амальгам.

3. Определяемое вещество можно сконцентрировать на электроде в виде малорастворимого соединения. По способу его образования реакции делят 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 серебряном электроде; б) малорастворимое соединение образуется в виде пленки на электроде при взаимодействии с некоторыми компонентами основного электролита или с реагентом, добавляемым в раствор.

4. Для предварительного концентрирования некоторых ионов можно использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти ПАВ могут адсорбироваться на поверхности электрода и реагировать с определяемым ионом с образованием комплекса, или комплекс иона с ПАВ образуется в растворе, а затем адсорбируется на поверхности электрода. В том и другом случае электродная реакция при растворении сводится к восстановлению или окислению адсорбированного на электроде комплекса. При этом типе реакций можно достичь накопления даже в отсутствии электролитического тока, хотя количество адсорбированного вещества часто зависит от наложенного на электрод потенциала.

5. Экстракция адсорбированного на поверхности электрода вещества в малый объем растворителя.

6. Концентрирование на ионообменной мембране, размещенной непосредственно на поверхности электрода.

7. Каталитические реакции – в этом случае соединение, электродная реакция которого катализируется накопленным веществом, находится в растворе, и его каталитический ток измеряется в стадии растворения.

Электролиз проводят в течение 1–5 мин., раствор при электролизе перемешивается. До полного выделения вещества электролиз пришлось вести бы бесконечно большое время, поэтому концентрирование проводят в течение какого-то разумного промежутка времени (< 20 мин) при энергичном перемешивании раствора. Если условия концентрирования (объем раствора, скорость перемешивания, температура, величина поверхности электрода, потенциал электрода) строго контролировать, то при этом будет выделяться воспроизводимая часть определяемого вещества и высота пика на вольтамперограмме, соответствующего процессу растворения продукта (инверсионная вольтамперограмма), будет линейно зависеть от концентрации вещества в растворе.

Концентрирование во всех случаях проводят при постоянном потенциале, при этом путем выбора потенциала накопления на рабочем электроде могут быть выделены один или несколько компонентов пробы. Для селективного выделения одного компонента пробы и для получения после накопления раздельных сигналов нескольких компонентов потенциалы пиков определяемых веществ должны различаться по крайней мере на $0,1\text{ В}$.

По истечении заданного времени электролиза мешалку выключают и позволяют раствору в течение 20–30 секунд успокоиться.

Стадия успокоения раствора (англ. rest period; отрезок «б») – интервал времени, когда раствор пробы не перемешивается (отсутствует конвекция) и поэтому катодный ток уменьшается. В этот период поток вещества к электроду уменьшается и соответственно величина электролитического тока также быстро падает до величины стационарного диффузионного тока. Так как из перемешиваемого раствора также осаждаются незначительные количества определяемого вещества, эта стадия должна контролироваться. На стадии успокоения раствора происходит однородное распределение выделенного металла в капле (если электрод ртутный) за время $\sim 30\text{ с}$. Поэтому продолжительность стадии успокоения должна составлять от 30 до 60 с (максимально). В ртутной пленке, разумеется, однородное распределение завершается за несколь-

ко секунд. После стадии успокоения включают развёртку потенциала и регистрируют вольтамперограмму растворения сконцентрированного на электроде вещества.

Стадия анализа (анодного окисления, отрезок «в») протекает с постоянной скоростью изменения напряжения $\Delta E/\Delta t$; при этом регистрируют анодную инверсионную вольт-амперограмму. Измеряемым сигналом является ток пика I_p . Участок «г» отвечает анодному току растворения материала ртутного электрода.

При исследовании зависимости тока от электродного потенциала, меняющегося линейно со временем, результирующая поляризационная кривая имеет вид пика, положение которого (потенциал полупика $E_{p1/2}$) характеризует качественно данное вещество по аналогии с $E_{1/2}$ – характеристической величиной в классической полярографии, а его высота (или площадь) пропорциональна концентрации вещества в растворе при поддержании постоянных условий предэлектролиза

Высота пика растворения зависит от следующих факторов:

а) количества вещества, осажденного на электроде, которое является функцией его концентрации в растворе; потенциала 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 процесса поляризации; площади активной поверхности электрода; скорости отвода продуктов от электрода.

Сопоставление прямой катодной вольтамперметрии с линейной развёрткой потенциала и анодной инверсионной вольтамперметрии приведено на рисунке 3.53. При сложении обеих кривых получается циклическая вольт-амперограмма с обычной разностью между потенциалами полуволны на вольт-амперограмме с линейной разверткой напряжения и пика на расположенной ниже анодной инверсионной кривой.

В случае обратимого анодного процесса E_p на $28,5/z$ [мВ] положительнее $E_{1/2}$, в случае катодного процесса – отрицательнее $E_{1/2}$ на такую же величину.

В ИВ потенциалы пиков, подобно полярографическим потенциалам полуолн, являются характерными величинами, которые не зависят ни от концентрирования, ни от скорости накопления. Потенциал пика зависит от скорости развертки напряжения только тогда, когда в каче-

стве электрода используется платиновый электрод. В этом случае потенциал пика зависит от толщины пленки, что может привести к большим отклонениям от значения потенциала полуволн.

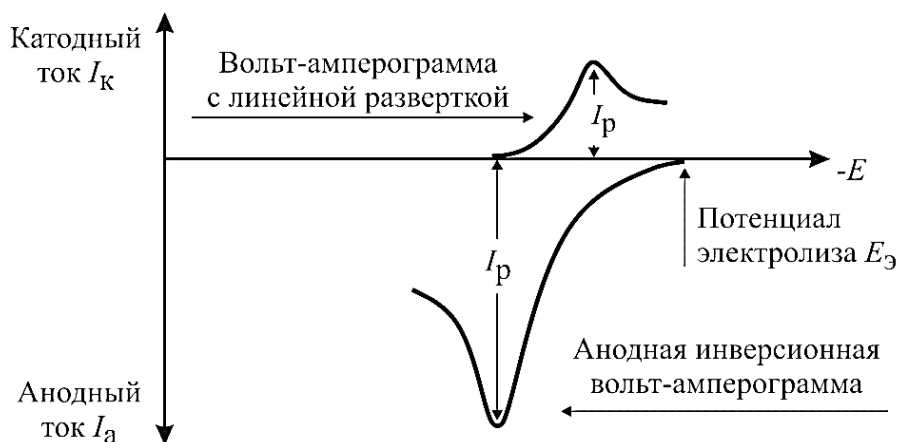


Рис. 3.53. Сравнение вольтамперметрии с линейной развёрткой потенциала и анодной инверсионной вольтамперометрии.

Форма пиков (ширина и симметрия) зависит не только от типа рабочего электрода (пленочный или капельный), но и от природы электродного процесса. Как и в вольтамперометрии с линейной разверткой напряжения, сигнал уширяется при увеличении необратимости электродного процесса и сужается при возрастании числа электронов, участвующих в процессе.

Анодные инверсионные вольтамперограммы можно регистрировать любым известным способом, но преимущественно используется дифференциально-импульсный вариант, поскольку, как правило, при этом достигается более высокая чувствительность по сравнению с постоянноточковым методом. Преимущество переменноточковой инверсионной вольтамперометрии заключается в уменьшении помех, связанных с наличием необратимых реакций.

Инверсионная вольтамперометрия при контролируемом потенциале имеет то преимущество, что процесс растворения может быть остановлен при любом желаемом напряжении, т. е. можно растворить менее благородные металлы, чем определяемое вещество, которые мешают определению из-за высоких концентраций в амальгаме. После этого можно продолжить определение более благородных анализируемых веществ уже без помех; в противном случае относительно малый пик следовых количеств элемента перекрывался бы сигналом компонента, находящегося в избытке.

Дальнейший путь улучшения селективности анодного ИВ-определения основан на изменении электрохимического поведения ана-

лизируемого вещества путем *комплексобразования*. Во многих случаях комплексобразование приводит не только к лучшему разделению пиков, но и к подавлению сигналов мешающих компонентов. Если в одной пробе определяют два имеющие близкие электрохимические свойства элемента, то к раствору добавляют лиганд, который должен образовывать устойчивый комплекс только с одним компонентом пробы. Тогда при некотором отрицательном напряжении оба элемента будут выделяться вместе, но давать на инверсионной вольт-амперограмме разделённые пики. Если надо определить только тот элемент, который не образует комплекса, то электролиз проводят при некотором (менее отрицательном) напряжении, при котором элемент, образующий устойчивый комплекс, не выделяется.

Еще один метод, позволяющий провести разделение электрохимически близких определяемых веществ, основан на так называемой *смене раствора* (или *смене среды*), когда после стадии накопления раствор фоновых электролитов заменяют на раствор комплексообразующего вещества; при этом комплексобразование происходит только на стадии растворения. Таким путем пики двух определяемых веществ могут быть разделены друг от друга, если только один из определяемых элементов связывается в комплекс или если константы устойчивости комплексов обоих элементов существенно различаются.

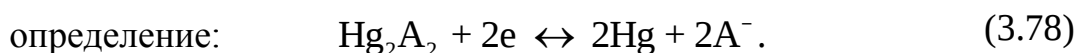
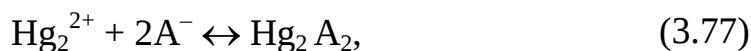
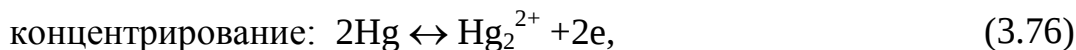
3.5.3.2. Катодная инверсионная вольтамперометрия

Существует другой вариант метода – *катодная инверсионная вольтамперометрия*. В этом случае *вещество концентрируют на электроде в виде продукта окисления*. Например, марганец можно концентрировать в виде MnO_2 при потенциале предельного тока окисления $Mn(II)$ до $Mn(IV)$. Включив развертку потенциала в направлении более отрицательных потенциалов, регистрируют катодную инверсионную вольтамперограмму восстановления полученного продукта.

Метод катодной инверсионной вольтамперометрии (КИВ) используется главным образом для определения неорганических и органических *анионов* и отличается от анодной инверсионной вольтамперометрии не только ходом определения, но и процессом концентрирования. Для концентрирования анализируемого аниона A^- он выделяется на поверхности рабочего электрода анодно в виде труднорастворимой соли ртути(I) или катодно в виде интерметаллического соединения. Наиболее простым и чаще используемым процессом является концентрирование в виде соли ртути(I) Hg_2A_2 . Ионы Hg_2^{2+} образуются из материала ртутного электрода, который (в зависимости от состава фона, произведения рас-

творимости образующегося соединения и концентрации определяемого вещества в растворе пробы) окисляется уже при отрицательных потенциалах. Во многих случаях область потенциалов, используемая для концентрирования анионов, находится в диапазоне от $-0,2$ до $+0,4$ В.

Ион Hg^{2+} (в виде Hg_2A_2 в концентрате) восстанавливается на катоде; процесс может быть описан следующим образом:



Этим косвенным методом могут быть определены в следовых количествах галогениды, псевдогалогениды, кислородсодержащие анионы («оксометаллаты») и органические анионы. Поскольку определение основано на восстановлении двухзарядного иона ртути из различных соединений, образующихся на поверхности электрода, пики наблюдаются при одних и тех же потенциалах.

Методом катодной инверсионной вольтамперометрии возможно определение и органических веществ по аналогии с неорганическими анионами.

3.5.3.3. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия

Большой интерес представляет современная разновидность инверсионной вольтамперометрии – *адсорбционная катодная инверсионная вольтамперометрия* или просто «*адсорбционная инверсионная вольтамперометрия*» (АДИВ). Этот метод основан на предварительном *адсорбционном концентрировании* определяемого компонента на поверхности электрода и последующей регистрации вольтамперограммы полученного продукта. Таким способом можно концентрировать многие органические соединения, а также ионы металлов в виде комплексов с органическими лигандами, особенно азот- и серосодержащими.

Концентрирование проводят в течение контролируемого времени при *потенциале максимальной адсорбции* лиганда, который устанавливают в предварительных экспериментах. В качестве индикаторных электродов пригодны и стационарный ртутный электрод, и электроды из угольных материалов. Особенно хороши для этих целей химически модифицированные электроды: вследствие наличия реакционно-способных групп, закрепленных на электроде, определяемое вещество концентрируется исключительно на поверхности электрода и в результате чувствительность определения повышается.

Адсорбционное концентрирование является ценным дополнением к рассмотренному выше электролитическому, так как благодаря этому инверсионной вольтамперометрией можно определять такие элементы, которые из-за необратимой электродной реакции или отсутствия образования амальгамы не могут ни концентрироваться, ни определяться на ртутных электродах. К таким веществам относятся не только органические соединения, но и ионы металлов, малорастворимых в ртути или электронеактивных в диапазоне потенциалов поляризации ртутного электрода (алюминий, железо, кобальт, никель, титан, хром, молибден, вольфрам, сурьма, ванадий, уран и платиновые металлы). Для определения ионов таких металлов методом катодной инверсионной вольтамперометрии их можно сконцентрировать на поверхности стационарного ртутного электрода в виде комплекса с поверхностно-активным органическим лигандом. Кроме того, метод АдИВ пригоден для определения следов многих органических соединений.

Метод адсорбционной инверсионной вольтамперометрии пригоден для определения неорганических и органических веществ, которые не могут быть сконцентрированы электролитически, но способны сильно и воспроизводимо адсорбироваться на электроде.

Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия обладает превосходными метрологическими характеристиками: при времени предварительного накопления 60 с и при использовании дифференциального импульсного режима регистрации вольтамперограммы удается достичь пределов обнаружения на уровне 10^{-10} – 10^{-11} моль/л.

Более высокая чувствительность этого метода основана на том, адсорбируемое соединение остается на поверхности электрода, в то время как при использовании метода анодной ИВ выделенный металл диффундирует вглубь ртутной пленки или ртутной капли. Следовательно, после адсорбционного накопления коэффициент концентрирования, связанный с аналитической концентрацией на поверхности электрода, больше, чем после электролиза и образования амальгамы.

В общем, адсорбционная инверсионная вольтамперометрия – более производительный метод, чем анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ). Пределы определяемых концентраций лежат на уровне нг/л (ч. на триллион, ppt). Поэтому метод АдИВ по чувствительности сопоставим с такими инструментальными аналитическими методами, как масс-спектрометрия и нейтронный активационный анализ – методы, для которых необходимо гораздо более дорогостоящая аппаратура.

Высокая селективность лигандов, применяемых для предварительного концентрирования, обусловила и *основной недостаток* адсорбционной вольтамперометрии: в большинстве случаев возможно определение лишь одного элемента. В качестве исключений можно привести несколько примеров: возможно одновременное определение меди, никеля и кобальта в присутствии диметилглиоксима; меди, ванадия, железа и урана в присутствии пирокатехина. В последнее время появился новый интересный подход, позволяющий в какой-то мере преодолеть этот недостаток, – использование смеси лигандов. Едва-ли этот прием можно считать универсальным, но иногда он может быть, безусловно, полезен. Так показана возможность одновременного определения шести (!) элементов – меди, свинца, кадмия, никеля, кобальта, цинка – после их адсорбционного накопления в буферном растворе с pH 7,8, содержащем $2 \cdot 10^{-5}$ М 8-оксихинолина и $5 \cdot 10^{-4}$ М диметилглиоксима. Чувствительность определения всех указанных элементов несколько снижается по сравнению с использованием индивидуальных лигандов, поскольку для наилучшего разрешения пиков на вольтамперограмме использовали буферный раствор с pH , неоптимальным для достижения максимальной чувствительности.

Основными источниками погрешностей в методе адсорбционной вольтамперометрии являются: конкурирующая адсорбция ионов других металлов, образующих комплекс с используемым лигандом; адсорбция других поверхностно-активных веществ, находящихся в анализируемом объекте (например, в почвах и водах это гуминовые кислоты); конкурирующие реакции определяемого иона с посторонними органическими и неорганическими лигандами, приводящие к уменьшению количества сконцентрированного на электроде определяемого элемента.

С помощью УФ-облучения анализируемой пробы в присутствии окислителя разрушают природные органические вещества, мешающие как за счет конкурирующей адсорбции на электроде, так и за счет конкурирующего комплексообразования с ионом определяемого элемента. Для устранения конкурирующей адсорбции посторонних ионов необходимо оптимизировать условия адсорбционного накопления: pH , концентрацию лиганда, потенциал накопления.

Правильность инверсионных вольтамперометрических определений существенно зависит от тщательности выполнения условий эксперимента (использования высокочистых реактивов, чистоты электрохимических ячеек и т.д.). Это относится, в первую очередь, к определению элементов, обычно присутствующих в пробах, например, железа, которое можно определять в пробах воды при содержании на уровне $мкг/л$ с использованием пирокатехина в качестве лиганда

Варианты АдИВ различаются процессами комплексообразования и механизмом концентрирования.

Органический реагент-лиганд, пригодный для успешного концентрирования ионов металлов на поверхности ртутного электрода, должен обладать следующими свойствами:

1) быть *поверхностно-активным*, т. е. он должен либо хемосорбироваться, либо адсорбироваться на электроде (желательно, чтобы адсорбция проходила быстро и обратимо);

2) селективно взаимодействовать с определяемым ионом; реакция комплексообразования должна протекать быстро;

3) образовывать устойчивый адсорбированный комплекс, обладающий свойствами, пригодными для прямого или косвенного определения иона металла.

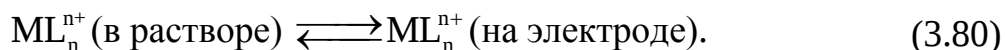
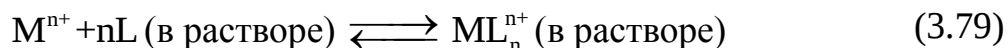
В качестве таких лигандов пригодны многие органические реагенты, например, реагенты с О- или N-донорными (8-гидроксихинолин, диоксими, гидроксизосоединения) и S-донорными (дитиокарбаминаты, меркаптохинолин) атомами.

Адсорбция нейтральных молекул на поверхности электрода зависит от внешнего (приложенного) напряжения, поскольку, как было показано Фрумкиным, энергия адсорбции связана с поверхностным зарядом, определяемым электродным потенциалом. Поэтому для адсорбции нейтральных молекул решающее значение имеет потенциал нулевого заряда на *электрокапиллярной кривой ртути* (см. раздел 3.4.1.6). Потенциал адсорбции нейтральных молекул можно найти экспериментально, регистрируя кривые поверхностного натяжения

Схематически процесс АдИВ можно представить следующим образом.

1. Стадия адсорбционного концентрирования

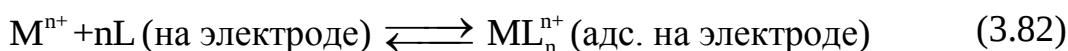
1) В простейшем случае в растворе образуется способный к адсорбции комплекс определяемого иона M^{n+} с лигандом L (комплекс затем адсорбируется на поверхности рабочего электрода):



2) В других случаях лиганд адсорбируется на электроде:



поэтому комплексообразование затем происходит на поверхности электрода:



Трудно сказать, какой из этих вариантов наиболее предпочтителен, особенно если скорости адсорбции и химической стадии сравнимы. Но в ряде случаев незначительное различие электрокапиллярных кривых ртутного электрода в растворе свободного лиганда и комплекса указывает на то, что более вероятен вариант (2).

3) Если ион M^{n+} с лигандом, находящимся в растворе, не образует ПАВ, то определяемое вещество будет электрохимически восстанавливаться или окисляться



и переходить в степень окисления, пригодную для вхождения в комплекс. Этот процесс протекает или в растворе, или на поверхности электрода:



II. Стадия регистрации катодной инверсионной вольтамперограммы

При катодной развертке потенциала из адсорбированного комплекса должно происходить либо *восстановление центрального атома* (механизм I, пригодный для прямого определения ионов металла), либо *восстановление лиганда* (механизм II, пригодный для косвенного определения ионов металла). Иногда *адсорбированный комплекс катализирует выделение водорода* (механизм III, также пригодный для аналитических целей):

ML_n^{n+} (адс. на электроде):		
$\langle \text{механизм I} \rangle$:	$\langle \text{механизм II} \rangle$:	$\langle \text{механизм III} \rangle$:
↓	↓	↓
$+ ne^- \rightarrow M^0 + nL$	$+ ne^- \rightarrow M^{n+} + nL \text{ (продукт восстановления)}$	$ML_n^{n+} \text{ (адс)} + H_2 \xrightarrow{\text{кат}} \xrightarrow{\text{кат}} 2H^+ + 2e^-$

При протекании электродной реакции по механизму I катодный пик наблюдается при более положительных потенциалах, чем пик восстановления лиганда, если последний электроактивен. Если реагент электроактивен, то возникает проблема наложения пиков, аналогичная той, что наблюдается при спектрофотометрическом определении в случае близких значений максимумов светопоглощения реагента и комплекса.

В ряде случаев оптимизация pH фона позволяет увеличить ΔE (разность потенциалов пиков реагента и комплекса).

Механизм II, включающий восстановление лиганда из адсорбированного комплекса, очень ценен для определения электронеактивных в данных условиях ионов, например, алюминия(III) или молибдена(VI). В этом случае высота катодного пика лиганда на вольтамперограмме (до некоторой предельной концентрации, соответствующей полному заполнению поверхности электрода) линейно зависит от концентрации ионов металла в растворе.

Появление каталитических волн водорода (механизм III) характерно, например, для комплексов ионов переходных элементов с диоксимами.

В адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (как и в анодной инверсионной вольтамперометрии) наиболее часто используется дифференциально-импульсный вариант развертки. Как описано ранее, в инверсионной вольтамперометрии скорость развертки лимитируется скоростью диффузии металла из объема амальгамы к поверхности капельного электрода. Напротив, при адсорбционном концентрировании определяемое вещество уже находится на поверхности электрода, так что ток пика зависит только от скорости развертки, а не от диффузионных процессов. При этом с повышением скорости развертки напряжения ток пика тем больше, чем более обратим электродный процесс. В этом случае перспективно использование «прямоугольной» или «квратно-волновой» вольтамперометрии

3.5.3.4. Аппаратура метода инверсионной вольтамперометрии

Индикаторные (рабочие) электроды в инверсионном электрохимическом анализе служат как для накопления определяемого вещества из раствора, так и для исследования процесса растворения. В течение всего процесса характеристики электрода должны сохраняться неизменными (площадь или объем и характер поверхности электрода).

Электроды для инверсионной вольтамперометрии должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) электрохимическая инертность в широкой области потенциалов;
- 2) высокое перенапряжение выделения водорода и кислорода;
- 3) низкий ток емкости двойного слоя (отсутствие пор и сильно выраженной шероховатости поверхности);
- 4) низкое омическое сопротивление.
- 5) возможность достаточно просто воспроизводить поверхность.

Все это должно обеспечить необходимые метрологические характеристики анализа: высокую чувствительность и воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения.

Используемые электроды делят на две группы: *ртутные* и *твердые*. Твердые индикаторные электроды отличаются от капяющего ртутного электрода, во-первых, тем, что они имеют другой интервал поляризации, и, во-вторых, тем, что их поверхность во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется

Стационарные ртутные электроды. В инверсионных определениях часто употребляются ртутные электроды (РЭ) благодаря своим выгодным электрохимическим свойствам и особенно благодаря широкой катодной области рабочих потенциалов (перенапряжение водорода на ртути в катодной области составляет около -1 В). В щелочных водных растворах РЭ можно использовать до потенциалов порядка $-2,6\text{ В}$ (относительно н. к. э. — насыщенного каломельного электрода), Положительная область потенциалов ограничена растворением ртути при $+0,4\text{ В}$ (н. к. э.) в некомплексообразующей среде. Если в растворе присутствует какое-либо вещество, которое образует нерастворимое соединение или комплекс с ионами ртути, происходит смещение потенциала к еще более отрицательным значениям и тем сильнее, чем менее растворим осадок, чем более устойчив комплекс и чем выше концентрация вещества, образующего осадок или комплекс.

Стационарные ртутные капельные электроды (СКРЭ) можно разделить на два типа:

- а) висящий ртутный капельный электрод со стационарным капилляром (рисунок 3.54);
- б) стационарный ртутный капельный электрод на металлической или графитовой подложке (рисунок 3.55).

Оба типа электродов имеют определенные преимущества и недостатки; пригодность электрода данного типа зависит от цели его применения.

Висящие РКЭ. У этих электродов ртутная капля "подвешена" на ртутном столбике в капилляре с внутренним диаметром $0,15\text{--}0,50\text{ мм}$. Капилляр соединен с резервуаром, из которого ртуть выдавливается поршнем (иглой), управляемым микрометрическим винтом.

Можно использовать и микробюретку, которая присоединяется к приставке с капилляром. В большинстве случаев капилляр электрода прямой и обращен устьем вниз. Встречаются U-образные капилляры, когда устье капилляра обращено вверх (лежащий ртутный КЭ). При этом механическая стабильность капли лучше, более высокая стабильность при отрицательных потенциалах. При любых конструкциях ка-

пилляра он должен сохранить вертикальное положение, т. к. наклон даже порядка 5° вызывает изменение размера капли, приводящее в конечном итоге к увеличению высоты вольт-амперного пика на 7%. Воспроизводимость величины капли зависит от точности конструкции всего устройства. Висящий РКЭ необходимо при работе термостатировать, так как температура влияет на объем капли (при объеме резервуара 0,2 мл объем РК увеличивается на 6% на 1°C).

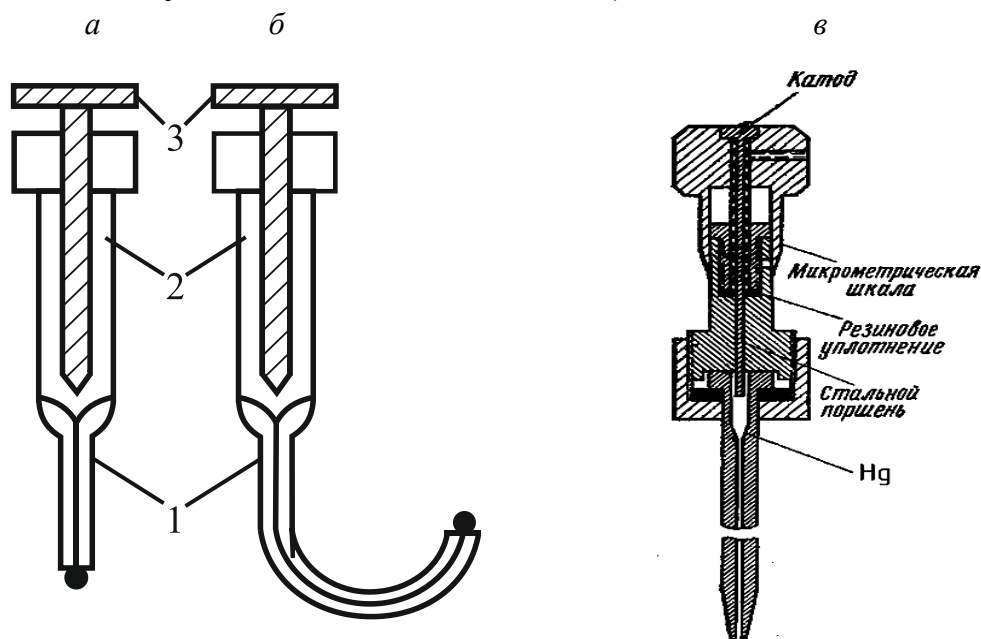


Рис.3.54. Стационарные капельные электроды: а – висящий ртутный капельный электрод (1 – капилляр, 2 – ртуть, 3 – микрометрический винт); б – ртутный электрод с лежащей каплей; в – конструкция висящего стационарного ртутно-капельного электрода с капилляром

Результаты, полученные с висящим РКЭ, хорошо воспроизводимы в нейтральных и кислых растворах, в которых используется область потенциалов от $-0,1$ до $-1,2$ В. При более отрицательных потенциалах снижается поверхностное натяжение ртути, раствор проникает в капилляр и капля отрывается. Примерно по этим же причинам хуже воспроизводимость результатов в щелочной среде.

Стационарные ртутные электроды с инертной подложкой – это ртутная капля, подвешенная на инертный контакт из платины, серебра или золота (рисунок 3.55). При выборе металла для контакта необходимо учесть его растворимость в ртути, смачиваемость ртутью, инертность, возможность образования интерметаллических соединений со ртутью или каким-либо определяемым металлом. Электроды с серебряным и золотым контактом используются мало, значительно шире используются электроды с платиновым контактом.

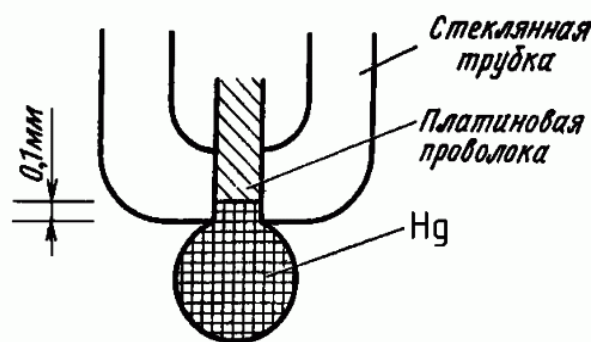


Рис. 3.55. Висящие стационарные ртутно-капельные электроды на металлической подложке

Как правило, ртуть на платиновый контакт осаждается электролитически из раствора соли ртути; для хорошего функционирования электрода обязательно полное покрытие поверхности контакта, иначе даже небольшая часть металла, не покрытая ртутью, вызывает заметное понижение перенапряжения водорода и тем самым сужает рабочую область потенциалов и деформирует кривые. Приготовить такой электрод можно по-разному. Например, (рисунок 3.55), платиновую проволоку диаметром 0,2-0,4 мм впаивают в стеклянную трубочку, спай шлифуется и полируется. После этого платина травится "царской водкой" так, чтобы впаянный конец платиновой проволоки стал на 0,1 мм ниже поверхности стекла. Такая подготовка улучшает механическую устойчивость капли, и электрод можно использовать даже как вращающийся.

Ртутные пленочные электроды (РПЭ). Пленочный ртутный электрод – электрод с какой-либо инертной подложкой (платина, серебро, графит, стеклоуглерод), на которую электрохимическим или химическим способом наносится очень тонкий слой ртути, порядка 1–100 мкм. Поскольку ртуть выделяется в виде равномерной плёнки только на металлах, образующих амальгаму, на подложки из углеродных материалов, платиновых металлов и др. предварительно наносят плёнку золота или серебра. При уменьшении объема ртути на электроде, которое происходит без одновременного уменьшения его поверхности, при концентрировании за одно и то же время образуется амальгама более высокой концентрации; тем самым достигается более высокая чувствительность. В таком тонком слое равномерное распределение осажденного металла и обратное выделение его в раствор достигается значительно быстрее, что улучшает разрешающую способность. Недостатком РПЭ является нестабильность толщины и состава ртутной плёнки из-за проникновения ртути вглубь металла и образования разных по концентрации амальгам.

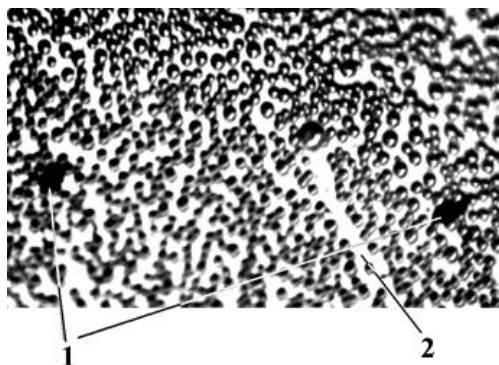


Рис. 3.56. Микрофотография РГЭ, сделанная методом «лагуны» (сквозь раствор): на поверхности полированного стеклоглерода видны микрокапли ртути размером 3–5 мкм, одиночные дефекты поверхности – 1 и след переместившейся при вращении электрода капли Hg – 2, увеличение 600

Поэтому в последнее время предпочитают использовать *ртутно-графитовые электроды (РГЭ)*. Их получают, нанося на подложку графитового электрода пленку Hg (фактически мельчайшие капельки ртути, рисунок 3.56) путем электролиза – заранее, или *in situ*, т. е. непосредственно в анализируемом растворе. Для этого в раствор вводят соль Hg(II) и проводят электронакопление ртути вместе с определяемыми металлами. По сути РГЭ представляет собой многокапельный электрод, поскольку ртуть не смачивает графит и не образует равномерной плёнки на поверхности электродов из углеродных материалов, а находится в виде микрокапель, сгруппированных вблизи поверхностных дефектов.

Твердые электроды. Твердые электроды в инверсионной вольтамперометрии могут быть приготовлены из благородных металлов, из различных сортов графита или углерода. Это цилиндрические электроды большего (стержень) или меньшего (проволока) диаметра и стационарные или вращающиеся электроды (рисунок 3.57).

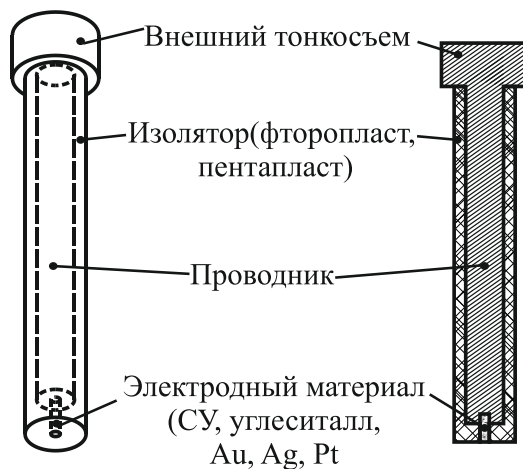


Рис. 3.57. Конструкция вращающегося твердого электрода

В любом случае конструкция электродов должна обеспечивать постоянство площади поверхности и воспроизводимость электрохимических свойств. Подходящий электродный материал заправляется, запрессовывается или вклеивается в изолирующий материал, через который пропущен электрический контакт. Наиболее применимы в инверсионном анализе *дисковые электроды*, их рабочая поверхность легко обновляется механически.

Электроды из углеродных материалов наиболее часто используются в практике инверсионного электрохимического анализа. Даже самые высококачественные угли, применяемые в качестве материалов для электродов, являются дешевыми и позволяют получать хорошие результаты. Часто используются электроды из *спектрального графита*, *пропитанного* парафином, полиэтиленом, смолами, смесями этих веществ (*импрегнированный графитовый электрод*). Пористые угольные или графитовые материалы принципиально нельзя использовать в электрохимическом инверсионном анализе без предварительной подготовки (диффузия раствора в поры, восстановление кислорода в порах, большой емкостный ток).

В последнее время начали применять для изготовления электродов *пиролитический графит*, *стеклоуглерод*. Стеклоуглерод не требует никакой подготовки. Чаще всего такие электроды в виде диска.

Угольно-пастовые электроды (УПЭ) заслуживают самого пристального внимания из-за простоты, лёгкости изготовления и удобства применения (рисунок 3.58).

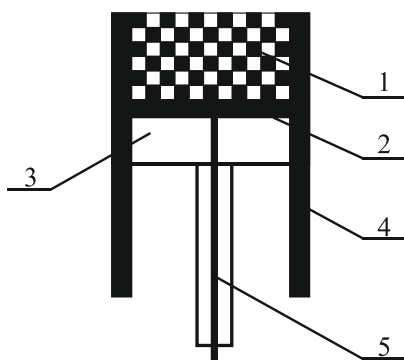


Рис. 3.58. Угольно-пастовый электрод:

- 1 – угольная паста; 2 – платиновый диск; 3 – стеклянный поршень;
4 – корпус электрода; 5 – соединительный провод

Здесь электродным материалом служит гомогенизированная паста из измельчённого угля или графита с вязкой жидкостью (связующий материал – силиконовые, хлорированные и фторированные масла и т.д.), которая должна удерживать материал электрода от размывания.

Паста не должна смешиваться с водой и иными растворителями. Она заправляется в трубку с поршнем, который позволяет ее выдавливать, после соскабливания внешнего слоя можно для каждого опыта получать «свежую» электродную поверхность. Эти электроды обладают развитой поверхностью и поэтому имеют повышенную адсорбционную способность; это свойство используется для адсорбционного концентрирования.

Электроды из благородных металлов используются в инверсионном анализе все реже и реже. Поверхностные свойства *Pt* и *Au* (прежде всего это касается относительно легкого образования на поверхности оксидов) являются причиной осложнений при электроосаждении и растворении пленки металлов или их малорастворимых соединений.

Электроды сравнения и вспомогательные электроды. В качестве электродов сравнения можно использовать, как и в классической полярографии, ртутное дно или инертные электроды (графит, платина). Основным недостатком этих электродов является недостаточно постоянный потенциал. Кроме того, на дне ячейки ртуть может реагировать с компонентами исследуемого раствора. В большинстве случаев в качестве электродов сравнения используются электроды второго рода: насыщенный каломельный электрод, нормальный каломельный электрод, меркуросульфатный, хлоридсеребряный. Потенциал этих электродов постоянен даже при большой плотности тока. Чтобы уменьшить влияние омического падения напряжения между рабочим электродом и электродом сравнения, капилляр солевого мостика необходимо подвести как можно ближе к рабочему электроду.

В качестве вспомогательных используются платиновые или угольные электроды с достаточно большой активной поверхностью.

Электролитические ячейки. Для инверсионного электрохимического анализа пригодны обычные полярографические ячейки (рисунок 3.59). При конструировании необходимо предусмотреть возможность эффективного продувания инертным газом раствора, а в стадии анодного растворения — возможность пропускания газа над поверхностью электролита; кроме того, взаимное расположение электрода и мешалки не должно меняться. Для увеличения точности определения ячейка должна термостатироваться. Мешалка может быть магнитной, однако использование стеклянной мешалки улучшает воспроизводимость движения электролита. Перемешивание можно вести потоком инертного газа, ультразвуком. Если после накопления раствор меняется, то идет значительная потеря осаждаемого вещества в результате окисления на воздухе, поэтому смену электролита следует проводить быстро.

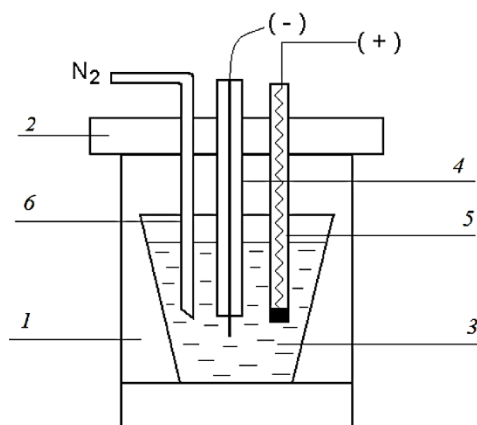


Рис. 3.59. Схема ячейки для ИВ:

1 – корпус ячейки; 2 – съёмная крышка с отверстиями; 3 – вставной стаканчик с фоновым электролитом, содержащим пробу с определяемыми элементами; 4 – индикаторный электрод; 5 – электрод сравнения; 6 – трубка для ввода инертного газа

Есть ячейки, в которых перенос электродов проводится в инертной атмосфере. Перенос ртутного электрода после накопления без потерь определяемого вещества можно осуществить только с помощью ячейки, в которой электрод постоянно погружен в раствор. Есть специальные ячейки для работы с миллилитровыми объемами – это обычные полярографические ячейки, но меньшего объема (известна ячейка для работы с объемами порядка десятков микролитров).

Измерительная аппаратура для инверсионного анализа. Для различных измерений данным методом можно использовать полярографы или ряд приборов, из которых комплектуется схема: потенциостаты, гальваностаты, усилители тока и напряжения, регистрирующие устройства.

3.5.4. Вольтамперометрия урана

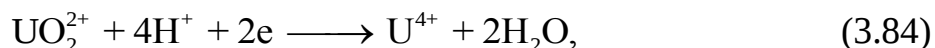
Вольтамперометрия и полярография урана и плутония весьма сложны, но они наряду с количественными определениями позволяют получить сведения о состоянии этих элементов в растворах и об их поведении в различных химических процессах.

3.5.4.1. Электрохимическое поведение урана на ртутном электроде

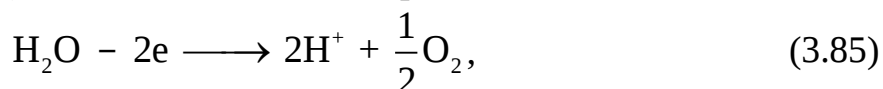
В водных растворах на ртутном электроде шестивалентный уран восстанавливается до четырехвалентного или трехвалентного состояний, а в некоторых случаях даже до металла. Механизм катодных процессов и конечное валентное состояние урана зависят от состава раствора и главным образом – от pH среды и от присутствия комплексооб-

разователей (их комплексообразующей способности). Очень часто эти факторы действуют одновременно. Поэтому рассмотрим влияние этих факторов на процессы катодного восстановления уранила.

Восстановление до металла (получение амальгам). Прежде всего отметим, что восстановление шестивалентного урана на катоде происходит с участием ионов водорода по схеме:



а в анодном процессе на такое же количество электричества образуется меньшее (в 2 раза) количество ионов водорода:



то есть по мере протекания электролиза происходит подщелачивание раствора. Это со временем (в зависимости от начального pH) приводит к осаждению гидроксидов шестивалентного или четырехвалентного урана (в отсутствие в растворе сильных комплексообразователей шестивалентный уран выпадает в осадок при $pH > 4,5$, а четырехвалентный – при $pH > 3,5$). В присутствии же окисляющихся на аноде ионов, например хлоридов или ацетатов, подщелачивание растворов происходит ещё в большей мере. По этой причине при электролизе *слабокислых* растворов хлоридов, сульфатов, нитратов, ацетатов и карбонатов шестивалентного урана восстановление урана на ртутном катоде до металла не происходит, то есть *амальгама* урана не образуется.

Электролитическое получение *амальгамы* урана из водных растворов возможно только при выполнении определенных условий, а именно: высокой кислотности электролита (более $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$), высокой катодной плотности тока (более 6 A/cm^2) и интенсивном охлаждении раствора. Эта возможность обусловлена образованием интерметаллических соединений урана с ртутью, что сдвигает потенциал системы $\text{U}^{3+}/\text{U}_{\text{мет}}$ в сторону менее отрицательных величин от стандартного потенциала ($E_{\text{U}^{3+}/\text{U}_{\text{мет}}}^0 = -1,8\text{ В}$).

При электролизе растворов соединений шести- и четырехвалентного урана *при умеренных плотностях тока* (менее $0,5\text{ A/cm}^2$) на ртутном катоде уран может в предельном случае восстанавливаться до трехвалентного состояния.

При электролизе водных растворов шестивалентного урана *с твердыми катодами* (Pt , Al , Ta , Nb , Cu , Pb и др.) происходит образование катодных кристаллических осадков: UO_2 или UF_4 (при электролизе фторидных растворов), что находит применение для приготовления препаратов урана при определении его изотопного состава α -спектрометрическим методом.

Восстановление шестивалентного урана на РКЭ в кислых растворах, не содержащих комплексантов

Этот процесс является многоступенчатым и существенно зависит от состава раствора. В *хлоридных или перхлоратных* растворах (то есть практически в отсутствие комплексообразования), наблюдаются две основные волны (рисунок 3.60). Рассмотрим каждую из них.

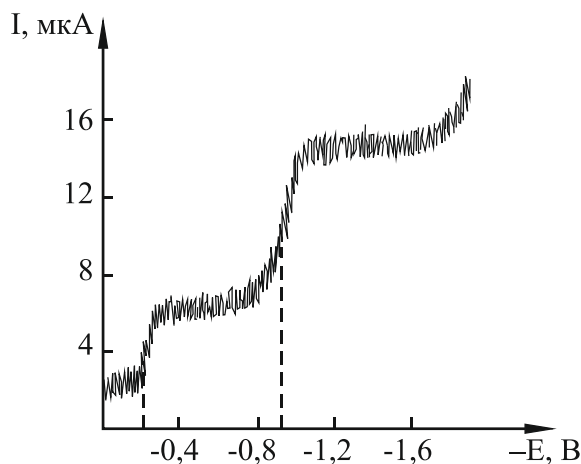


Рис. 3.60. Полярограмма уранила в 1N растворе HCl.

Первая волна в области потенциалов от $-0,12$ до $-0,28$ В (нас. к. э.) с потенциалом полуволны $-0,18$ В отвечает *обратимому* восстановлению шестивалентного урана до пятивалентного состояния



Это подтверждается построением графика по уравнению полярографической волны в координатах $(\lg \frac{I}{I_d - I} - E)$: тангенс угла наклона оказался равным 0,058, что отвечает электродной реакции с участием одного электрона.

При увеличении кислотности раствора выше 0,1 N потенциал полуволны первой стадии восстановления шестивалентного урана сдвигается в сторону отрицательных величин, а высота этой волны при постоянной концентрации шестивалентного урана возрастает:

конц. HCl, N	0,01	0,1	1,0	6
I_d , мкА	4,28	4,28	5,41	8,56

Увеличение диффузионного тока при большой кислотности может быть объяснено диспропорционированием U(V) на уран(VI) и уран(IV)



В соответствии с принципом Ле-Шателье при увеличении кислотности, т. е. концентрации ионов водорода, равновесие реакции смещается вправо – в сторону диспропорционирования UO_2^+ . Если ион уранила, образовавшийся по последней реакции, не диффундировал в сторону от капли, он вновь восстанавливается до 5-валентного состояния. С увеличением кислотности раствора скорость диспропорционирования пятивалентного урана возрастает, что, в свою очередь, повышает скорость регенерации шестивалентного урана и, следовательно, высоту первой волны. При большой кислотности эти чередующиеся реакции электролитического восстановления и реакции химического диспропорционирования приводят к удвоению силы диффузионного тока первой волны. Это подтверждается уменьшением высоты первой волны.

Необходимо отметить, что пропорциональность высоты первой волны концентрации шестивалентного урана выполняется *только* в интервале кислотности 0,01–0,1 N, а при большей кислотности высота этой волны возрастает в большей мере, чем концентрация шестивалентного урана.

Таким образом, конечным продуктом электродной реакции, отвечающей первой основной волне, может быть или четырехвалентный уран, или смесь четырехвалентного и пятивалентного урана.

Вторая основная волна шестивалентного урана в хлоридных и перхлоратных растворах с кажущимся потенциалом полуволны $-0,93\text{ В}$, наблюдаемая в области потенциалов от $-0,7$ до $-1,2\text{ В}$ по нас. к. э., соответствует предельно возможному восстановлению урана до трехвалентного состояния. Эта волна соответствует восстановлению пятивалентного урана до трехвалентного состояния или восстановлению смеси ионов пятивалентного и четырехвалентного урана до трехвалентного состояния. На графике в координатах $(\lg \frac{I}{I_d - I} - E)$ для этой волны

наблюдается излом линии (рис. 3.61) или даже ее разрыв, что указывает на сложный характер электродного процесса.

Высота второй волны при кислотности раствора около 0,1 N равна высоте первой волны; при повышении же кислотности сверх указанной величины высота второй волны увеличивается и в 6 N HCl достигает удвоенной высоты первой волны, которая, как это указывалось выше, тоже несколько возрастает. Увеличение высот обеих волн шестивалентного урана с повышением кислотности раствора можно объяснить тем, что они отвечают не только восстановлению урана, но и каталитическому разряду ионов водорода.

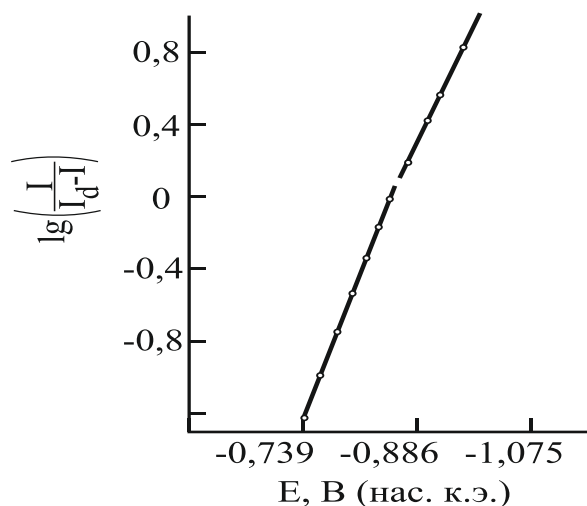


Рис. 3.61. Анализ второй волны восстановления шестивалентного урана (раствор $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + 0,1 \text{ M H ClO}_4$)

В растворах, не содержащих комплексантов, в интервале $pH = 2-3,5$ вторая волна шестивалентного урана разделяется на две ступени с потенциалами полуволн, равными $-0,85$ и $-1,15 \text{ В}$ по нас. к. э.

Причина разделения второй волны шестивалентного урана на две ступени заключается в следующем. Область pH , в которой наблюдается это явление, совпадает с тем интервалом pH , в котором наиболее устойчив пятивалентный уран. В этой области pH скорость диспропорционирования снижается настолько, что концентрация пятивалентного урана в растворе может достигать 10^{-3} M . Поэтому в области $pH = (2-3,5)$ реакция диспропорционирования не успевает полностью переводить пятивалентный уран в шести- и четырехвалентное состояния. Оставшаяся же часть пятивалентного урана восстанавливается при потенциалах, имеющих промежуточные значения между потенциалами восстановления шестивалентного и четырехвалентного урана и это восстановление проявляется как отдельная стадия. Следовательно, в интервале $pH = (2-3,5)$ на первой стадии нет количественного восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного, благодаря чему в области потенциалов второй волны, отвечающей восстановлению урана до трехвалентного состояния, появляется дополнительная волна, отвечающая восстановлению пятивалентного урана до четырехвалентного состояния.

Таким образом, в водных кислых растворах, не содержащих комплексантов, на ртутном электроде шестивалентный уран претерпевает следующие превращения:

– в области потенциалов от $-0,12$ до $-0,28 \text{ В}$ по нас. к. э. восстанавливается до 5-валентного состояния и далее вследствие высокой скорости диспропорционирования переходит в четырехвалентное состояние;

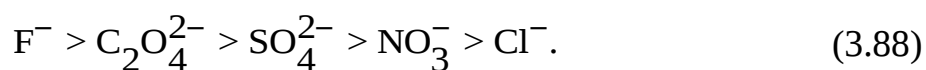
- при потенциалах от $-0,65$ до $-1,2$ В по нас. к. э. четырехвалентный уран восстанавливается до трехвалентного состояния;
- в растворах с $pH = 2-3,5$ из-за снижения скорости диспропорционирования восстановление пятивалентного урана частично протекает как отдельная стадия при потенциалах, близких к потенциалу восстановления четырехвалентного урана.

Восстановление шестивалентного урана на РКЭ в кислых растворах в присутствии комплексантов

Электрохимическое поведение урана на ртутном электроде в водных растворах, содержащих *комплексанты*, отличается от поведения в хлоридных и перхлоратных растворах. Так, в зависимости от прочности комплексов, прежде всего расширяется область pH , в которой возможно полярографирование урана. Кроме того, происходит изменение в самом характере его полярограмм.

Слабые комплексообразователи. В тех случаях, когда в растворе присутствуют слабые комплексанты, например сульфат-ионы (шестивалентный уран образует с ними комплекс состава $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ с $K_{нест} = 1,4 \cdot 10^{-3}$) максимальные величины pH , при которых возможно полярографирование урана, достигают 6–7; основные же закономерности поведения урана на ртутном электроде сохраняются. В частности, в сульфатных растворах, как и в хлоридных и перхлоратных, наблюдаются две основные волны, последняя из которых отвечает восстановлению урана до трехвалентного состояния (рисунок 3.62). По сравнению с хлоридными и перхлоратными растворами *разделение второй волны шестивалентного урана на две ступени в сульфатных растворах* наблюдается в более широкой области $pH = 0-7$, в то время как в хлоридных и перхлоратных растворах – в интервале $pH = 2-3,5$. Причиной разделения второй волны на две ступени *в сульфатных растворах* является низкая скорость диспропорционирования пятивалентного урана из-за его комплексообразования, т. е. нижняя ступень второй волны отвечает восстановлению пятивалентного урана, а верхняя – восстановлению четырехвалентного до конечного трехвалентного состояния.

Таким образом, природа второй и третьей волны UO_2^+ зависит не только от $[H^+]$ в растворе, но и от природы кислоты, так как анион последней дает комплексный ион UO_2^{2+} . По эффективности действия на процесс диспропорционирования UO_2^+ анионы могут быть расположены в следующий ряд:



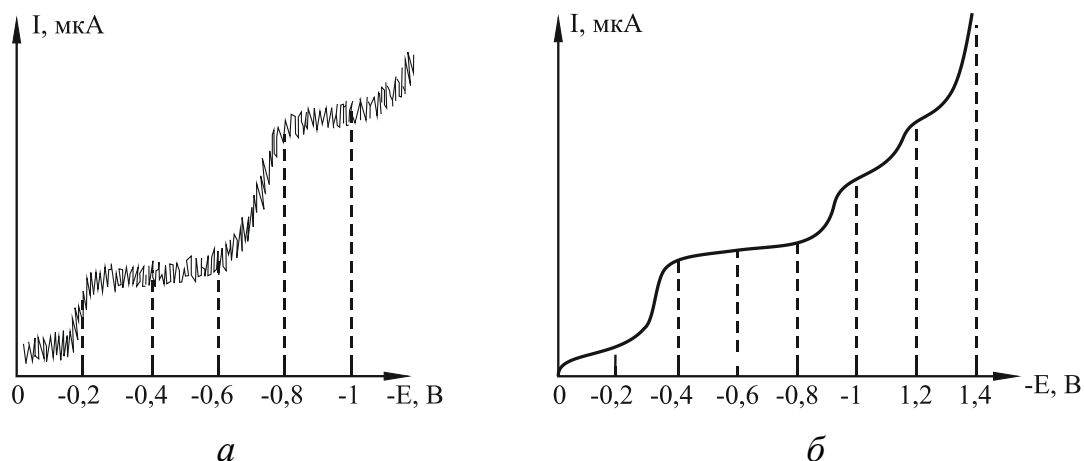


Рис. 3.62. Полярограмма уранил-ионов в растворах кислот:
а – в 0,1 М НСl; б – в $1 \cdot 10^{-3}$ М Н₂SO₄

При этом ускоряющее действие анионов проявляется только в определенном интервале кислотности pH от 2 до 3,5. Причина действия анионов заключается в связывании $U(IV)$, который получается при диспропорционировании UO_2^+ , в прочные комплексы и, следовательно, в выведении их из сферы реакции, что способствует ускорению диспропорционирования UO_2^+ .

В растворах других слабых комплексоробразователей, например, в ацетатных, для шестивалентного урана известны комплексы состава: $[UO_2Ac]^+$, $[UO_2Ac_2]$ и $[UO_2Ac_3]^-$ с $K_{нест}$, равными $2,3 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-5}$ и $5,7 \cdot 10^{-7}$ соответственно; электрохимическое поведение шестивалентного урана в них существенно не отличается от его поведения в сульфатных растворах.

Таким образом, в присутствии слабых комплексантов электрохимическое поведение шестивалентного урана на ртутном электроде существенно не отличается от поведения в растворах его простых солей.

Сильные комплексанты. В присутствии сильных комплексантов электрохимическое поведение урана резко отличается от случая растворов его простых солей или растворов, содержащих слабые комплексанты. При этом на электрохимическое поведение урана большое влияние оказывает различие в прочности комплексов урана, находящегося в разных валентных состояниях.

В карбонатных растворах шестивалентного урана ($pH > 10$) из-за малой прочности карбонатного комплекса четырехвалентного урана и пятивалентного урана наблюдается только одна волна в области потенциалов от $-0,9$ до $1,2$ В по нас. к. э., отвечающая восстановлению шестивалентного урана до пятивалентного, который в результате реакции диспропорционирования переходит в конечное в этих условиях четырехвалентное состояние. В области $pH = (8-10)$ в карбонатных раство-

рах наблюдается еще одна слабовыраженная волна, которая обусловлена тем, что часть пятивалентного урана из-за образования его гидроксида не участвует в реакции диспропорционирования и восстанавливается до предельно возможного в этих условиях четырехвалентного состояния при более отрицательных потенциалах (от $-1,2$ до $-1,4$ по нас. к. э.). Отсутствие этой волны в карбонатных растворах при $pH > 10$ объясняется высокой скоростью образования осадка диоксида урана, что в свою очередь ускоряет диспропорционирование пятивалентного урана.

С этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) уран, находящийся в различных валентных состояниях, образует комплексы, значительно отличающиеся по прочности. Однако в растворах ЭДТА, в отличие от карбонатных, более прочны комплексы не шестивалентного, а четырехвалентного урана. В этих растворах из-за большой прочности комплекса четырехвалентного урана скорость диспропорционирования пятивалентного урана велика и по этой причине конечным продуктом даже первой стадии восстановления шестивалентного урана является не только пятивалентный, но и четырехвалентный уран.

Здесь наблюдаются два катодных пика, отвечающих одноэлектронным процессам $U(VI) \rightarrow U(V) \rightarrow U(IV)$, а в растворах четырехвалентного урана в присутствии ЭДТА катодные пики не наблюдаются. Причиной отсутствия волны восстановления четырехвалентного урана может быть также высокий отрицательный потенциал пары: $U(IV)/U(III)$, обусловленный тем, что комплекс четырехвалентного урана с ЭДТА значительно прочнее соответствующего комплекса трехвалентного урана.

Цитрат-ионы относятся к тем комплексантам, которые связывают уран в прочные соединения во всех его валентных состояниях. В таких растворах электрохимическое поведение урана резко отличается от всех вышеуказанных случаев.

На полярограммах восстановления шестивалентного урана в цитратных растворах, как и в случае растворов его простых солей, наблюдаются две основные волны. В области $pH = 3-5$ первая волна разделяется на две ступени, в то время как в хлоридных и перхлоратных растворах из-за торможения реакции диспропорционирования пятивалентного урана двухступенчатой является вторая волна. Причиной разделения первой волны является торможение диспропорционирования пятивалентного урана, вызванное реакцией комплексообразования именно $U(V)$ с цитрат-ионами, вследствие чего восстановление пятивалентного урана до четырехвалентного состояния протекает в виде самостоятельной стадии.

Таким образом, в цитратных растворах шестивалентный уран восстанавливается в две стадии до трехвалентного состояния. В области $pH = (3-5)$ первая стадия восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного состояния протекает в две ступени.

Волна урана(IV)

Волна урана(IV) (рисунок 3.63), появляющаяся вследствие восстановления до урана(III), близко соответствует окончательной волне процесса восстановления иона уранила.

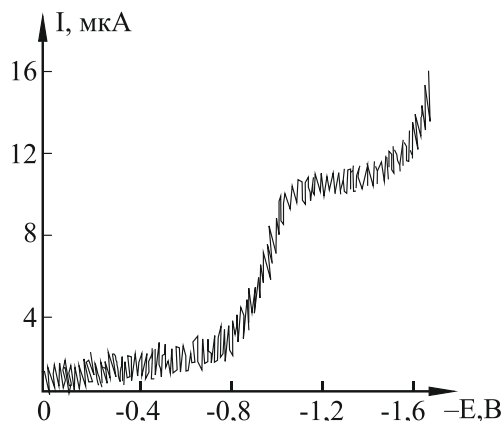


Рис. 3.63. Волна восстановления U^{4+} в кислом растворе

Величина потенциала полуволны зависит от природы кислоты:

1N HCl	1N H ₂ SO ₄
-0,94 В	-1,1 В

Сдвиг потенциала в сернокислых растворах объясняется способностью U^{4+} образовывать с серной кислотой прочные анионные комплексы типа $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ и $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$, т. е. при наличии комплексантов равновесие реакции $U^{4+} \leftrightarrow U^{3+}$ сдвигается влево и для восстановления $U^{4+} \rightarrow U^{3+}$ необходима более сильная поляризация катода в соответствии с функциональной зависимостью $E_{1/2} = f\left(\ln \frac{[U^{4+}]}{[U^{3+}]}\right)$.

3.5.4.2. Полярографические методы определения урана

Полярографическое определение урана целесообразно использовать при малых (от 0,01 до 0,0001 M) содержаниях его в анализируемых образцах. Этим методом может быть определено до $2 \cdot 10^{-5}$ г урана в пробе с точностью до 2%. С уменьшением количеств ошибка определения возрастает до 20%.

В результате исследования поведения UO_2^{2+} , UO_2^+ и U^{4+} на ртутном каплюющем электроде предложено много вариантов полярографического определения урана в различных природных и промышленных объектах. В основном они различаются по применяемому электролиту, а также способами предварительного отделения урана от элементов-спутников.

Ион UO_2^{2+} образует комплексы с различными неорганическими ионами (SO_4^{2-} , SCN^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, CO_3^{2-} и др.) и большим числом органических соединений. Для полярографического определения урана широкое применение получили различные комплексообразующие вещества.

Индифферентные (фоновые) электролиты и мешающие примеси при определении урана

При осуществлении полярографирования очень важное значение имеют условия реакции, среда.

Состав и концентрация фоновых электролитов влияют практически на все кинетические процессы в растворах. Особое значение имеют кислотность и наличие комплексантов в растворах.

а) минеральные кислоты

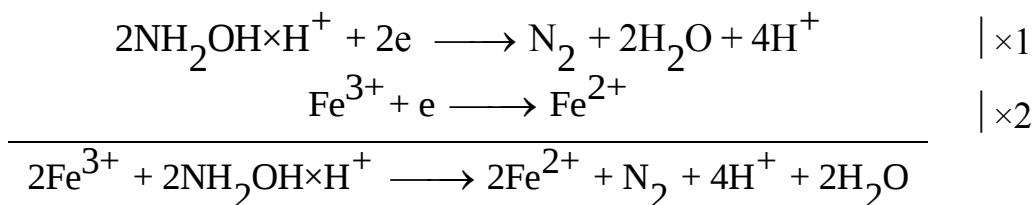
При определении урана в растворах, не имеющих примесей, наиболее часто использовались волны одноэлектронного восстановления уранила в 0,1–0,5 *N* растворе HCl или двухэлектронного восстановления в 1–2 *N* H_2SO_4 , при этом более высокая чувствительность наблюдается в случае применения серной кислоты, т. к. здесь волна в 2 раза больше. Обе эти волны измеряются при $E_{1/2} = -0,3B$. Очевидно, что любой ион, восстанавливающийся ниже $-0,4 B$ будет давать помехи. Наибольшие помехи вызывают Fe , Cu , Pb , Mo , Ti , V , Sb , As , Bi , Sn .

При выборе подавителей максимумов нужна осторожность, т. к. эти подавители (ПАВ) могут давать комплексные соединения с определяемым катионом и вследствие этого полярограммы будут изменяться. Для урана наиболее подходящим является желатин при концентрациях 0,001–0,005%.

б) солянокислый гидроксилламин

Одной из наиболее часто сопутствующих примесей при анализе урана является железо.

Если раствор уранила прокипятить в течение 3 минут в 2 *N* растворе солянокислого гидроксилламина $NH_2OH \cdot HCl$, то железо(III) полностью восстановится и не будет помехой:



или в молекулярной форме:



в) цитрат аммония $C_3H_4(OH)(CO_2NH_4)_3$

При $pH = (2,6-4,6)$ наблюдается две последовательные волны, из которых первая обусловлена переходом $U(VI) \rightarrow U(IV)$, а вторая – переходом $U(IV) \rightarrow U(III)$.

При $pH = (4-5)$ в 50% растворе цитрата аммония получается три последовательных волны Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Pb^{2+} . Уменьшение pH приводит к слиянию волн UO_2^{2+} и Pb^{2+} , а увеличение pH – к слиянию волн UO_2^{2+} и Cu^{2+} . Волны Ti , V , Mo не оказывают помех, т. к. они следуют за волной свинца. Поэтому при незначительном содержании меди в растворе можно проводить определение содержания урана в присутствии указанных примесей. Однако фосфаты образуют весьма прочные комплексы типа $Na_2[UO_2(HPO_4)_2]$. Это явление увеличивает отрицательный потенциал полуволны и вызывает слияние волны уранила с волной свинца, поэтому либо фосфат, либо свинец должны отсутствовать.

В качестве подавителя максимума может быть использован 0,002% раствор метилцеллюлозы.

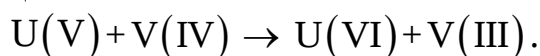
Успех полярографического определения урана во многом определяется тем, насколько устранены помехи сопутствующих веществ.

1) Определению мешают ионы, потенциалы которых близки к потенциалу восстановившегося уранил-иона (Bi , Sb , As , Mo , Cu , Pb и др.).

2) Недопустимо также присутствие в растворе сильных окислителей, таких, как ионы VO_3^- , CrO_4^{2-} , Fe^{3+} и др.

3) Существенное влияние на величину диффузионного тока могут оказать комплексанты (фториды, фосфаты, сульфаты и др.).

4) Особенно опасны примеси веществ, способных оказывать специфичное воздействие на волну урана. К таким веществам относятся прежде всего соединения ванадия, действие которого проявляется при нахождении его в растворе в 4-валентном состоянии. На поверхности РКЭ протекает реакция:



Регенерированные у поверхности электрода ионы уранила вновь восстанавливаются, создавая дополнительный ток, величина которого определяется скоростью химической реакции.

Наиболее радикальной мерой устранения помех является удаление мешающихся примесей из уран-содержащего раствора методами экстракции, ионного обмена, избирательного осаждения и т. д. После отделения примесей полярографирование урана может быть проведено в $(0,1-0,5) N HCl$ или $(1-2) N H_2SO_4$, однако для повышения чувствительности часто применяют электролиты более сложного состава.

Наиболее часто используемые условия определения урана приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Таблица полярограмм урана

Фон	Реакция на электроде	$E_{1/2}, V$	Примечание
0,1 N HCl	U(VI) → U(V) U(V) → U(III)	–0,183 –0,94	аналогично в 0,01-0,2 N HCl
2N HCl	U(VI) → U(IV) U(IV) → U(III)	–0,213 –0,90	аналогично в HCl свыше 2N
1N H ₂ SO ₄	U(VI) → U(IV)	–0,19	
0,5M H ₂ CO ₄	U(VI) → U(IV)	–0,13	Хорошо выраженная волна, никаких дополнительных волн до –0,9 В
2М солянокислый гидроксилламин	U(VI) → U(V)	–0,28	Вторая волна $E_{1/2} = -1,08В$
0,5M (NH ₄) ₂ HCO ₃	U(VI) → U(V) U(V) → U(IV)	–0,83 –1,45	–
цитратный буферный раствор: 0,1М цитрат К, 0,1М лимонная кислота	U(VI) → U(IV)	–0,38	–
0,1N HClO ₄	U(IV) → U(III)	–0,93	–

Сложная зависимость высоты *второй* волны восстановления шестивалентного урана от состава раствора исключает возможность ее использования в аналитических целях. Известные методы полярографического определения урана требуют предварительного отделения ряда примесей, восстанавливающихся при потенциалах первой волны шестивалентного урана.

Поэтому указанные методы определения урана в большинстве случаев не могут конкурировать с другими известными методами, например со спектрофотометрическими и тем более – с инверсионной вольтамперометрией.

В настоящее время полярографический метод в основном находит применение для дистанционного контроля концентрации растворов урана в некоторых технологических процессах.

3.5.4.3. Вольтамперометрическое определение урана

Прямая вольтамперометрия

Применение смешанных минерально-органических растворов в качестве фоновых электролитов заметно расширяет возможности вольтамперометрического определения ионов в пробах сложного химического состава, упрощает аналитическую процедуру, повышает селективность электроаналитических реакций благодаря образованию смешано-лигандных комплексов с различной электрохимической активностью.

Для целей вольтамперометрического определения урана изучено поведение уранила в различных кислых водно-органических системах (янтарная кислота – тетраборат натрия и аминоксусная кислота) и (хлористоводородная кислота – хлорид натрия), содержащих органические растворители с высокой сольватирующей способностью: диметилсульфоксид – ДМСО, диметилформамид – ДМФА (рисунок 3.64).

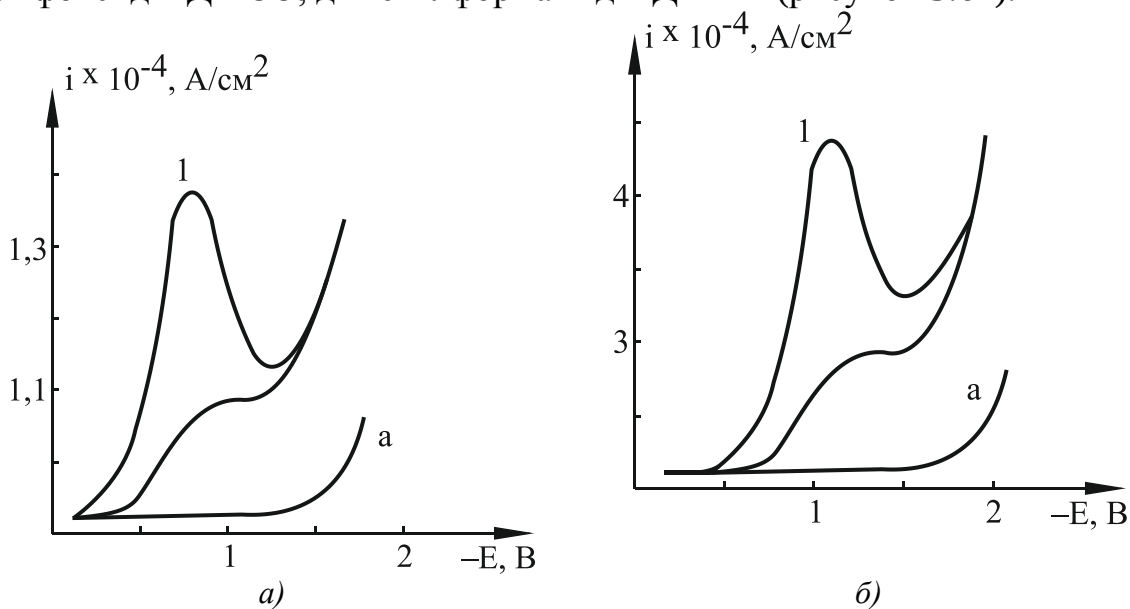


Рис. 3.64. Циклические вольтамперограммы 2×10^{-4} моль/л $U(VI)$ (кривые 1) в присутствии 0,5 М ДМСО на фоне:

а) 0,1 М раствора тетрабората натрия и янтарной кислоты;

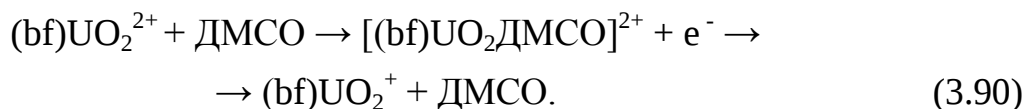
б) 0,1 М раствора HCl , $NaCl$ и аминоксусной кислоты;

а – фоновая кривая, $\nu = 0,1$ В/с

В качестве рабочего электрода использовали стационарный ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая спираль. Установлено, что в этих системах протекает одноэлектронный необратимый процесс:



При введении в систему ДМСО происходит смещение потенциала катодного пика урана(VI) к более отрицательным значениям, что указывает на протекание процессов комплексообразования с ионами деполаризатора (здесь bf – буферное окружение):



Для циклической вольтамперометрии линейная зависимость величины предельного тока от содержания урана(VI) в растворе соблюдается в области его концентраций от $2 \cdot 10^{-5}$ М до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Введение ДМФА в хлоридный раствор аминокислоты и увеличение его концентрации приводит к аналогичному для вышеприведенной системы эффекту, при этом область линейной зависимости предельного тока от концентрации урана(VI) находится в диапазоне его содержания от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

В присутствии растворителей с высокой сольватирующей способностью (диметилсульфоксида, диметилформамида) изучено вольтамперометрическое поведение урана(VI) на фоне ацетатного буфера (CH_3COONa и CH_3COOH); катодные вольтамперограммы для различных концентраций органического растворителя приведены на рисунках 3.65; 3.66.

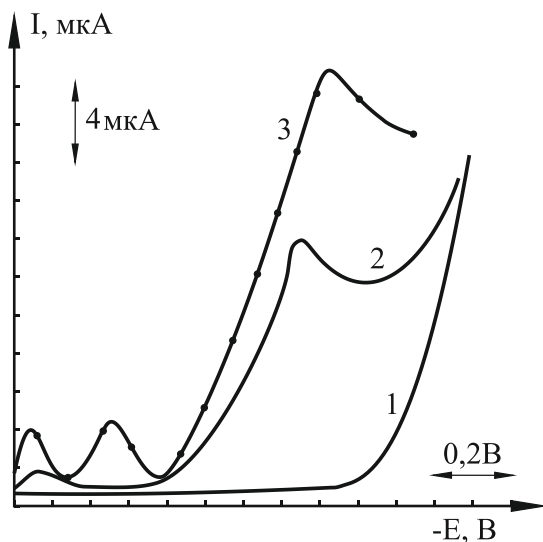


Рис. 3.65. Катодные вольтамперограммы растворов, содержащих 5×10^{-4} М урана(VI), на фоне 1 М NaAc, pH=4,7:
1 – фон, 2 – в отсутствие ДМСО,
3 – в присутствии 9 М ДМСО

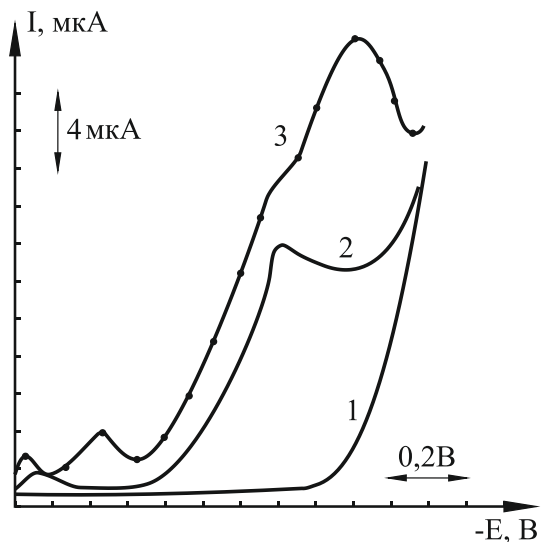


Рис. 3.66. Катодные вольтамперограммы растворов, содержащих 5×10^{-4} М урана(VI), на фоне 1 М NaAc, pH=4,7:
1 – фон, 2 – в отсутствие ДМФА,
3 – в присутствии 9 М ДМФА

Введение в растворы диметилсульфоксида и диметилформамида приводит к формированию хорошо выраженных катодных волн урана в области потенциалов от $-0,2$ В до $-1,0$ В. Увеличение содержания органических растворителей в фоновом электролите вызывает смещение катодных потенциалов деполяризатора в область более отрицательных значений, при этом токи восстановления урана(VI) с возрастанием концентрации органического растворителя от $0,5$ до $10,0$ М увеличиваются в среднем в $1,5$ – 2 раза.

В интервале концентраций $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л предельный ток деполяризатора линейно зависит от его содержания в растворе.

Определение урана методом инверсионной вольтамперометрии

Анодная инверсионная вольтамперометрия. Поскольку уран может существовать в нескольких степенях окисления [$U(VI) \Leftrightarrow U(V) \Leftrightarrow U(IV) \Leftrightarrow U(III)$], на ртутном электроде в различных электролитах может образоваться несколько волн. При низких плотностях тока восстановление до металла не происходит. При плотностях тока, больших 6 А/см², уран восстанавливается до металла и образует амальгаму (однако растворимость урана в ртути мала). При *анодном окислении амальгамы* в 1 М H_2SO_4 образуется пик между $-1,45$ и $-1,50$ В. Пик искажен выделяющимся водородом. С ртутным пленочным электродом можно определить $\sim 1,1 \cdot 10^{-8}$ (моль/л) U, а с висящим ртутным капельным электродом – до $7 \cdot 10^{-7}$ (моль/л) U. Если же ячейка, в которой происходит анализ, помещается в сильное ультразвуковое поле, то благодаря более совершенному перемешиванию раствора можно определить уран при его концентрации до $7 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Катодная инверсионная вольтамперометрия. Предварительное накопление урана из раствора с pH $5,02$ в виде UO_2^{2+} , *адсорбированного* на поверхности *ртутного капельного электрода*, протекает и в отсутствие тока при $+0,1$ В. В интервале концентраций 10^{-7} – 10^{-6} моль/л UO_2^{2+} сохраняется линейность градуировочной кривой; относительная погрешность составляет $5,5\%$. Оптимальные результаты получены при продолжительности электролиза $\tau_{эл}$ $1 < 3$ мин. Определению не мешают небольшие количества *Си*, *РЬ* и VO_3^- , но мешают MoO_4^{2-} даже при очень малом содержании.

Адсорбционная катодная инверсионная вольтамперометрия. Из многочисленных органических соединений, которые адсорбируются на поверхности электрода, для определения следов урана на уровне $0,0001$ мг/л ($5 \cdot 10^{-10}$ моль/л) методом АдИВ предложено несколько лигандов: купферон, пирокатехин, 8-оксихинолин, хлораниловая кислота,

пропилгаллат, гидроксил-ион, образующие с UO_2^{2+} комплексы, которые адсорбируются на поверхности ртутного электрода. Характеристика некоторых из них приведена в таблице 3.3.

Таблица 3.3

*Адсорбционное инверсионное вольтамперометрическое
определение следовых количеств урана*

Лиганд	Фон	Пробоподготовка	определяемые концентрации нг/л
1,2 Дигидроксибензол	Ацетатный буфер, pH 4,7	Ионообменное отделение	240
Оксихинолин	0,01 М PIPES* + 0,5 М NaOH (pH 6,7)	УФ-облучение	700
Хлораниловая кислота	HCl, pH 2,5	Прямое определение	24

* PIPES – пиперазин- N,N'-бис(2-этансульфоновая кислота, натриевая соль)

При использовании этих реагентов на стадии определения происходит восстановление центрального атома: $UO_2^{2+} + e \rightarrow UO_2^{+}$.

В качестве электродов можно использовать РКЭ или стационарные (ртутные и твёрдые) электроды: графитовые (ГЭ), стеклоуглеродные (СУЭ), а также ртутные плёночные электроды (РПЭ) нанесённые на различные подложки. Лучшие результаты получены с РПЭ на серебряной подложке.

3.5.5. Вольтамперометрия плутония

Для полярографического определения плутония наиболее пригодны легкообратимые пары ионов $Pu(IV)/Pu(III)$ и $Pu(VI)/Pu(V)$, то есть те пары, во взаимных превращениях которых не происходит образования или разрушения оксоионов, (см. раздел «Потенциометрия плутония»). Окислительно-восстановительные потенциалы этих пар в наиболее распространенных *некомплексующих* средах – растворах хлорной, соляной, азотной и серной кислот – лежат в положительной области (выше + 0,7 В), что делает невозможным применение ртутного каплющего электрода (РКЭ) из-за его окисления ($E_{Hg^{2+}/Hg}^0 = 0,854 В$). Поэтому непосредственное полярографическое определение плутония в некомплексующих и слабокомплексующих средах (например, в растворах $HClO_4$, HCl , HNO_3 и даже H_2SO_4) возможно только на твердых (например, платиновых) электродах.

Вместе с тем, потенциалы пар ионов плутония могут быть сильно смещены как в более положительную, так и в более отрицательную области применением сильных лигандов. Напомним, что по комплексообраз-

зующей способности в соответствии со значениями ионных потенциалов ($\varphi = Z/r$) ионы плутония можно расположить в ряд:

$$\text{Pu}^{4+} \gg \text{PuO}_2^{2+} > \text{Pu}^{3+} > \text{PuO}_2^+ \quad (3.91)$$

С учётом этого как равновесные потенциалы, так и потенциалы полуволн для пар Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(V) при добавлении сильных лигандов будут смещаться в более отрицательные области в соответствии с уравнением Нернста

$$E_{\text{Pu(IV)/Pu(III)}} = f\{\ln([\text{Pu}^{4+}]/[\text{Pu}^{3+}])\} \text{ и } E_{\text{Pu(VI)/Pu(V)}} = f\{\ln([\text{PuO}_2^{2+}]/[\text{PuO}_2^+])\}$$

поскольку в первой паре преимущественно закомплексовывается Pu(IV) , а во второй – Pu(VI) .

Поэтому в полярографии плутония существует два направления, отличающихся характером используемых электродов. В области положительных потенциалов полярографические волны плутония могут быть получены на твердых, обычно платиновых, электродах. В области отрицательных потенциалов наиболее удобны ртутные электроды.

Оба метода имеют свои преимущества и свои недостатки.

Твердые электроды позволяют работать непосредственно в среде минеральных кислот при потенциалах, свойственных простым гидратированным ионам плутония. В то же время они характеризуются неустойчивой эффективной поверхностью из-за трудностей, связанных с ее обновлением. Это снижает воспроизводимость результатов.

Классический РКЭ при соответствующих предосторожностях позволяет получить более воспроизводимые результаты, но требует подбора специальных комплексующих сред для смещения потенциалов пар плутония в область работы электрода.

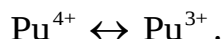
Селективность полярографического метода основана на различии О-В потенциалов плутония и присутствующих элементов. Чувствительность зависит от вида применяемой полярографии, типа аппаратуры и может быть охарактеризована минимально определяемой концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Точность метода может быть 1-2% отн.

3.5.5.1. Полярографическое определение плутония

В качестве комплексантов в полярографии плутония с ртутным катодом применяют:

- оксалаты (соли щавелевой кислоты);
- цитраты (соли лимонной кислоты);
- тартраты (соли винной кислоты);
- ацетаты (соли уксусной кислоты).

Поведение плутония в оксалатных растворах. В оксалатных растворах имеется хорошо выраженная волна электродной реакции



В 1 N растворе $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ потенциал полувольты Pu^{4+} при 25 °С равен $-0,205 \text{ В}$ (н. к. э.), сила тока при восстановлении является линейной функцией концентрации в пределах от $6,25 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Уран не мешает определению, мешающее действие железа(III) может быть устранено его предварительным восстановлением до двухвалентного состояния. Влияние сильных окислителей – Cr(IV), Mn(VII) – устраняют добавкой щавелевой кислоты. Определению мешают медь и висмут.

Этот метод позволяет определить плутоний с погрешностью $\pm 4\%$ отн.

Поведение плутония в цитратных растворах. В 1 N растворе цитрата натрия четырехвалентный плутоний при концентрации 220 мг/л обратимо восстанавливается при $\text{pH} = (3 \div 6,5)$ с участием в реакции одного электрона. В этом интервале кислотности диффузионный ток является постоянным, а потенциал полувольты может быть выражен уравнением

$$E_{1/2} = 0,170 - 0,072 \times \text{pH}$$

(в вольтах относительно нас. к. э.).

При $\text{pH} = (7,25-10,0)$ происходит необратимое восстановление Pu(IV) , при этом

$$E_{1/2} = -0,318 - 0,065 \cdot (\text{pH} - 6).$$

Для определения плутония метод пригоден при концентрациях выше 50 мг/л. Определению мешают уран, железо и хром.

В тартратных растворах наиболее пригодными для определения плутония являются растворы с $\text{pH} = 5,0$. Потенциал полувольты в этих растворах не зависит от концентрации тартрата в пределах от 0,1 до 1,2 M и равен $-0,182 \text{ В}$ (н. к. э.). Диффузионный ток пропорционален концентрации плутония с коэффициентом диффузии в уравнение Ильковича, равным $D = 0,17 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Для определения плутония были использованы концентрации выше 50 мг/л. Мешают большой избыток урана, а также хром и железо. При $\text{pH} = 5$ уран образует самостоятельную волну, а при $\text{pH} = 1,25$ может быть получена волна урана без волны плутония.

3.5.5.2. Вольтамперометрическое определение плутония

Для вольтамперометрического определения плутония в качестве твёрдых электродов применяются платиновые электроды, но могут использоваться и другие материалы, например, золото.

Предварительные исследования показали, что ионы Pu^{3+} и Pu^{4+} окисляются или восстанавливаются на стационарном микроэлектроде, но волны имеют плохую воспроизводимость, отсутствует линейная зависимость высоты волны от концентрации плутония, большое влияние оказывает кислород.

Удовлетворительные результаты получены на вращающемся платиновом электроде ($\varnothing = 0,2$ мм, $l = 1,5-2$ мм). При скорости вращения выше 800 об/мин. величина тока мало зависит от скорости вращения. Потенциалы полуволны расположены вблизи формальных потенциалов пары Pu^{3+}/Pu^{4+} в используемых средах. Прямая пропорциональность предельного тока в зависимости от концентрации Pu^{3+} или Pu^{4+} проверена до концентрации 250 мг/л плутония. Точность определения составляет 5–7 % в зависимости от концентрации плутония.

На фоне 1N HNO₃ возможно определение урана, лантана, больших количеств хрома и равных количеств железа. Для этого плутоний в растворах с концентрацией 50-100 мкг/мл в 1 N HNO₃, содержащих указанные элементы, восстанавливают до $Pu(III)$ сернистым газом в течение 10–15 мин. (для количественного восстановления плутония в 1 N H₂SO₄ требуется 2–3 часа). Избыток SO₂ удаляют пропусканием через раствор в течение 40 минут водорода, и производят измерение. Количество плутония определяют по градуировочному графику.

В растворе серной кислоты потенциал полуволны $Pu(IV)$ линейно зависит от логарифма концентрации серной кислоты и меняется от +525 мВ в 0,05 M H₂SO₄ до +480 мВ (относительно нас. к.э.) в 1 M H₂SO₄. Потенциал полуволны $Fe(III)$, $Fe(II)$ в 1 M H₂SO₄ составляет около +470 мВ относительно нас. к. э. Восстановление $Pu(IV)$ и $Fe(III)$ отвечает одноэлектронному процессу ($n \cong 1$).

Поведение плутония (III, IV, V и VI) в хлорнокислых растворах было изучено на вращающемся платиновом электроде. Хлорная кислота (HClO₄), являющаяся сильной кислотой, в то же время содержит анион ClO₄⁻, который практически не закомплексовывает катионы металлов и поэтому окислительно-восстановительные потенциалы плутония в таких средах отвечают потенциалам гидратированных ионов (незакомплексированных). Иначе говоря, в хлорнокислых растворах электродные процессы не осложняются процессами комплексообразования.

Шестивалентный плутоний в 1 М HClO_4 дает одну волну с потенциалом полуволны $\sim 0,60$ В относительно нас. к. э., как и для Pu(IV) . Волна отвечает одноэлектронному переходу $\text{Pu(IV)} \rightarrow \text{Pu(V)}$. Градуировочная прямая зависимости предельного тока от концентрации совпадает с точностью до нескольких процентов с градуировочной прямой для $\text{Pu(III)} \rightarrow \text{Pu(IV)}$.

Пятивалентный плутоний при $pH = 0,55$ дает анодную, несколько растянутую по потенциалу, волну с потенциалом полуволны, равным примерно 0,70 В. При $pH = 2,5$ волна растягивается еще сильнее, а потенциал полуволны смещается к +1,1 В. Значения диффузионных токов совпадают со значениями токов для Pu(VI) .

При определении плутония в смеси его валентных состояний образуется одна сливающаяся волна, высота которой пропорциональна суммарной концентрации плутония. При преобладании в смеси Pu(IV) и Pu(VI) потенциал полуволны приближается к +0,60 В, а при избытке Pu(III) и Pu(V) потенциал полуволны смещается к +0,70 В относительно нас. к. э. В суммарной полярографической волне плутония можно выделить катодную и анодную ветви, которые отвечают соответственно концентрации смеси Pu(VI) и Pu(IV) , Pu(III) и Pu(V) . В сильноокислых растворах Pu(V) неустойчив (диспропорционирует) и его концентрацией можно пренебречь. Анодная часть волны при этом может быть отнесена только к Pu(III) .

Для отдельного определения всех валентных состояний плутония полярографические измерения дополняются потенциометрическими. При этом из величины потенциала системы и концентрации Pu(III) может быть найдена концентрация Pu(IV) по уравнению Нернста, а следовательно, и концентрация Pu(VI) из общего количества Pu(IV) и Pu(VI) .

При определении общей концентрации плутония в смеси его валентных форм (III, IV и VI) в области $(1,5-2) \cdot 10^{-3}$ М получено среднее систематическое отклонение в десяти опытах от радиометрического метода менее 1 % при стандартном отклонении одиночного измерения около $\pm 3,5$ %. Отклонение от спектрофотометрического метода составляют большую величину; получено систематическое отклонение около 3 % при стандартном отклонении ± 8 %. Точность определения отдельных валентных форм зависит от их соотношения.

3.5.6. Вольтамперометрия тория

Изучение поведения иона Th^{4+} на ртутном капаящем электроде показало, что его восстановление происходит лишь при значениях $pH \approx 3,6$, когда начинается гидролиз тория. Вследствие того, что потенциал восстановления ионов тория ($-1,8$ В) находится за потенциалом восста-

новления ионов водорода ($-1,6\text{ В}$), полярография тория практически не применяется. Вольтамперометрия (прямая или инверсионная) также не применяется для определения тория.

3.6. Кулонометрия

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества электричества, израсходованного на электрохимические реакции, которые приводят к количественному электроокислению или электровосстановлению определяемого вещества, или же к получению промежуточного реагента, который количественно взаимодействует с определяемым веществом.

Согласно объединенному закону Фарадея, масса выделившегося на электроде вещества (m) пропорциональна суммарному количеству затраченного электричества

$$m = N \times Q = (Q \times M) / (z \times F), \quad (3.92)$$

где N – число молей вещества; M – молярная или атомная масса продукта электрохимической реакции; Q – количество электричества в кулонах; z – число электронов, участвующих в электрохимических реакциях; F – число Фарадея.

Количество прошедшего электричества можно измерить, подключая кулонометр последовательно с электрохимической ячейкой, в которой проводят электролиз. Однако в аналитической практике наряду с этим способом измерения Q измеряют ток, а не количество электричества. Поскольку мгновенное значение тока равно dQ/dt , то количество электричества равно интегралу тока по времени:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (3.93)$$

Измеряя силу тока или количество электричества, можно установить, какое количество вещества вступило в реакцию на электроде, если, конечно, эта реакция является стехиометрической.

Для всех методов кулонометрии обязательным является условие, при котором превращение вещества на электроде должно протекать со 100-процентной эффективностью, т. е. со 100 %-ным выходом по току. Иначе говоря, внешнее напряжение должно обеспечивать электролиз определяемого вещества и в то же время быть недостаточным для возникновения побочных электрохимических реакций. Это условие означает строгое выполнение пропорциональной зависимости между количеством прошедшего через ячейку электричества и суммарным количеством продукта электролиза. Отклонение выхода по току от 100 % может быть обусловлено протеканием побочных процессов: разложением воды, восстановлением

или окислением примесей, участием материала электрода в электрохимической реакции и др. Поэтому следует подбирать такие условия электролиза (pH раствора, материал электрода, растворитель, фоновый электролит и т. п.), чтобы выход по току был близок к 100 %.

По методике выполнения кулонометрических определений различают *прямую* и *косвенную* кулонометрию, называемую *кулонометрическим титрованием*.

В прямой кулонометрии электрохимическому превращению подвергается определяемое вещество, а в методах косвенной кулонометрии определение количества вещества складывается из электрохимической и химической реакции. В последнем случае определяемое вещество не участвует в реакции, протекающей на электроде; в ходе электролиза генерируется титрант, который вступает в химическую реакцию с определяемым компонентом в объеме раствора (кулонометрическое титрование с внутренней генерацией). Поэтому в косвенной кулонометрии необходимо иметь способ обнаружения момента завершения химической реакции генерированного на электроде титранта с определяемым веществом. Для установления конечной точки титрования применяют потенциометрический, амперометрический, фотометрический или другие методы.

Кулонометрические титранты в косвенной кулонометрии могут быть получены вне анализируемого раствора (кулонометрическое титрование с внешней генерацией). В этом случае электролизу подвергают отдельный (внешний) раствор и добавляют его в раствор определяемого вещества. Реакция между ним и генерированным титрантом происходит при смешении анализируемого раствора с раствором титранта.

По технике выполнения определений электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*), либо при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*).

Содержание определяемого вещества в кулонометрии рассчитывают по величине Q , которая соответствует либо электропревращению определяемого компонента (если он электроактивен), либо электрогенерации титранта. Последний в необходимом количестве получают на генераторном электроде из воды, растворов солей, кислот, вспомогательных реагентов, твердых электроактивных (рабочих) электродов или амальгам металлов при контролируемом токе (косвенная гальваностатическая кулонометрия), либо при контролируемом потенциале (косвенная потенциостатическая кулонометрия). Преимуществом последнего метода является селективность электродной реакции и возможность последовательной электрогенерации нескольких титрантов при соответствующих значениях потенциала.

3.6.1. Прямая кулонометрия

Метод прямой кулонометрии пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянным:

- либо потенциал рабочего электрода (*потенциостатическая кулонометрия*),
- либо силу тока (*гальваностатическая кулонометрия* или *амперостатическая кулонометрия*).

В первом случае необходимо иметь потенциостат, во втором – гальваностат.

3.6.1.1. Прямая потенциостатическая кулонометрия

Метод основан на контроле за потенциалом рабочего электрода и на поддержании его постоянного значения в течение всего электролиза. Вследствие расхода определяемого компонента при прохождении электрического тока через ячейку его концентрация в объеме раствора непрерывно уменьшается.

В этом случае количество прошедшего электричества определяют интегрированием $Q = \int_0^t I dt$. Зависимость между током электролиза и временем подчиняется уравнению первого порядка

$$I = I_0 \cdot \exp(-K \cdot t), \quad (3.94)$$

при этом константа K зависит от коэффициента диффузии электроактивного вещества, площади электрода, объема раствора и толщины диффузионного слоя. По мере электролиза концентрация электроактивного вещества и соответствующий ей ток уменьшается по экспоненте до уровня остаточного тока (рисунок 3.67).

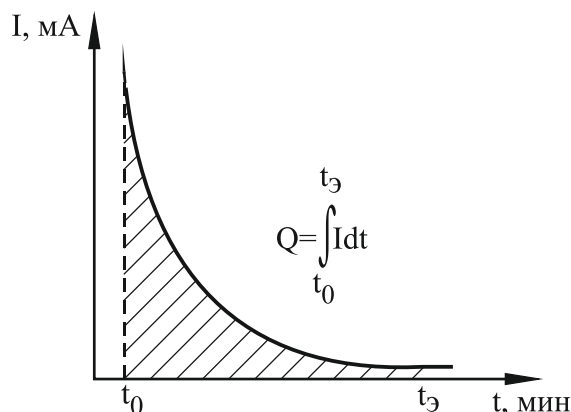


Рис.3.67. Определение количества электричества в методе прямой потенциостатической кулонометрии

Практически электролиз заканчивают, когда ток снижается до величины 0,001 от первоначального значения i_0 . В этом случае погрешность определения не превышает 0,1%.

На рисунке 3.68 приведена линеаризованная зависимость силы тока от времени электролиза в безразмерных координатах.

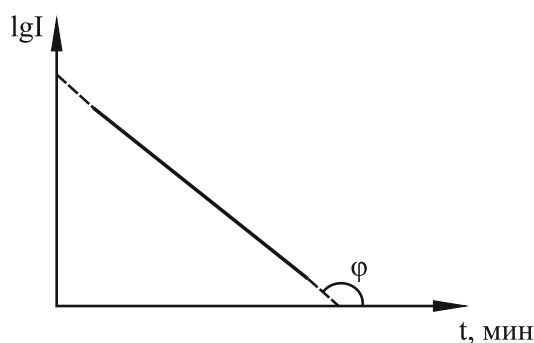


Рис. 3.68. Зависимость тока от времени электролиза (в безразмерных координатах)

Количество электричества рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot K} \quad (3.95)$$

На практике для измерения Q применяют химические интеграторы, или *кулонометры* (см. ниже). Современные установки для потенциостатической кулонометрии снабжаются электронными интеграторами. Схема установки для кулонометрического анализа приведена на рисунке 3.69.

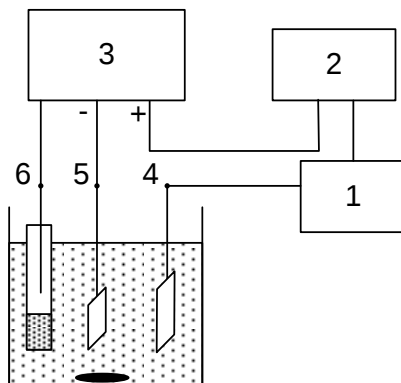


Рис. 3.69. Блок-схема установки для прямого кулонометрического анализа: 1 – кулонометр, 2 – регистрирующее устройство, 3 – потенциостат, 4 – вспомогательный электрод, 5 – рабочий электрод, 6 – электрод сравнения, 7 – мешалка

Избирательность определения зависит от выбора потенциала электрода, при котором протекает электрохимическая реакция в присутствии мешающих веществ. Ее можно повысить, поддерживая потенциал

электрода с высокой точностью. Оптимальные условия проведения электролиза определяют из кривых ток – потенциал. Для создания возможно большего тока потенциал электрода выбирают таким, чтобы он соответствовал области предельного диффузионного тока. В потенциостатах применяется трехэлектродная система, состоящая из электрода сравнения, к потенциалу которого отнесен потенциал рабочего электрода, вспомогательного электрода, образующего с рабочим электродом цепь, через которую проходит ток электролиза. При таких условиях между рабочим электродом и электродом сравнения проходит только малый управляющий ток.

Концентрация вещества, установленная с помощью потенциостатической кулонометрии, ближе к его истинной концентрации в растворе, чем в случае кулонометрии с контролируемой силой тока. Это объясняется тем, что в условиях потенциостатической кулонометрии потенциал электрода можно поддерживать таким, чтобы побочные реакции не протекали. В кулонометрии при постоянной силе тока этого трудно достигнуть. В общем случае точность кулонометрических определений при контролируемом потенциале определяется точностью измерения количества электричества, необходимого для полного окисления или восстановления определяемого вещества.

3.6.1.2. Прямая гальваностатическая кулонометрия

Кулонометрия при контролируемой силе тока по сравнению с потенциостатической кулонометрией является более простым, но менее селективным способом. В данном методе контролируется сила тока, протекающего через ячейку, которая поддерживается постоянной в течение всего процесса электролиза. Измерить силу тока, время его прохождения и, следовательно, определить количество прошедшего электричества с достаточной степенью точности несложно: количество электричества (Q) за время электролиза t при постоянном токе I равно $Q = I \cdot t$. Величину тока в гальваностатической кулонометрии поддерживают постоянной с точностью до $\pm 0,1\%$. Продолжительность электролиза измеряют с помощью хронометра и рассчитывают количество электричества, прошедшее через ячейку. Короткие промежутки времени измеряют с помощью осциллографов или электронных секундомеров с точностью до $0,001$ с. Современные приборы имеют достаточную точность для того, чтобы фактор не учитывать. Этот метод широко применяется в аналитической практике уже в течение длительного времени.

В ходе электролиза концентрация электроактивного вещества непрерывно уменьшается и для поддержания постоянства силы тока потенциал электрода с помощью гальваностата сдвигается к более отрица-

тельными значениям, при которых может протекать другая электрохимическая реакция. Изменение потенциала во время электролиза показано на рис. 3.70.

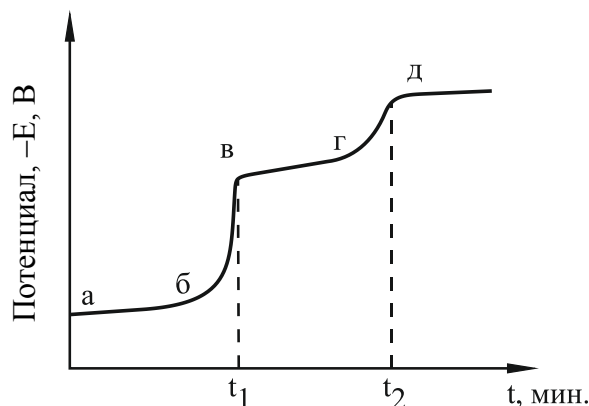


Рис. 3.70. Изменение потенциала во время электролиза в гальваностатическом режиме

Здесь точка *в* соответствует окончанию выделения первого металла, а время t_1 характеризует его количество. Участок (*вд*) соответствует выделению при почти постоянном потенциале второго металла, содержащегося в исследуемом растворе, которое заканчивается в точке *д*, после чего идет уже электролиз фона. Время $(t_1 - t_2)$ характеризует содержание в растворе второго металла.

Очевидно, что кулонометрия при контролируемой силе тока имеет меньшую селективность, чем кулонометрия при контролируемом потенциале, поскольку в определенный момент времени может пойти реакция с участием мешающего вещества, фонового электролита или растворителя.

3.6.2. Кулонометрическое титрование (косвенная кулонометрия)

В методе косвенной кулонометрии определяемое вещество не принимает участие в электрохимической реакции, протекающей непосредственно на электроде. В ходе реакции на электроде генерируется промежуточный реагент (титрант), стехиометрически реагирующий с определяемым веществом. Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают, – *генераторным*. Реакции промежуточного реагента с определяемым веществом обычно относятся к типу редокс-реакций, однако это могут быть и кислотно-основные взаимодействия.

Основные требования к кулонометрическому титрованию сводятся к обеспечению 100% - ного выхода по току при электрогенерации титранта и необходимости быстрого количественного протекания химиче-

ской реакции с определяемым компонентом. Кулонометрическое титрование можно использовать для определения концентраций тех веществ, которые являются электрохимически неактивными в условиях электролиза, но количественно вступают в химическую реакцию с окислителями или восстановителями в растворе. В этом способе не требуются стандартные растворы, а титрантом фактически является электрон. При этом возможно определение широкого круга веществ в большом диапазоне концентраций. Методы кулонометрии, в которых генерируется титрант, имеют гораздо большее распространение по сравнению с прямой кулонометрией не только вследствие разнообразия ассортимента определяемых соединений. Кулонометрическое титрование требует сравнительно небольшого времени, поскольку концентрация вспомогательного реагента может значительно превышать концентрацию определяемого компонента. Поэтому диффузия к электроду не ограничивает силу тока кулонометрической генерации. Титрант, образующийся на электроде, диффундирует в объем раствора, где и взаимодействует с определяемым веществом.

Для выбора оптимальных условий электролиза при электрогенерации титранта и получения сведений о характере электродного процесса используют вольтамперные кривые. По кривым поляризации находят значения плотности тока в отсутствии и в присутствии вспомогательного реагента, из которого генерируется титрант.

Генерацию титранта можно проводить непосредственно в исследуемом растворе или вне его (кулонометрическое титрование с внешней генерацией). При внутренней генерации титрант получают в том же растворе, который содержит определяемое вещество. Иногда по тем или другим причинам нельзя осуществить генерацию непосредственно в титровальном сосуде. В этом случае используют кулонометрическую ячейку с внешней генерацией, изображенную на рис. 3.71.

Раствор, служащий для генерации, с постоянной скоростью поступает по трубке в реакционное пространство 2, заполненное для уменьшения диффузии стеклянной ватой. На катоде происходит образование нужного для титрования иона, который потоком жидкости переносится в реакционную ячейку 3, где и реагирует с определяемым веществом. Продукты окисления, получающиеся на аноде, потоком жидкости уносятся в сосуд 4 и удаляются.

Электрогенерация кулонометрических титрантов позволяет использовать неустойчивые реагенты, имеющие высокую реакционную способность. Это исключает необходимость их приготовления заранее, а также позволяет контролировать их концентрацию в растворе и проводить стандартизацию, что в итоге повышает точность определений.

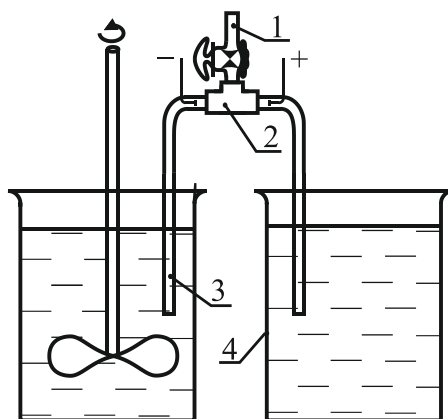


Рис. 3.71. Кулонометрическая ячейка с внешней генерацией:
 1 – трубка; 2 – реакционное пространство; 3 – реакционная ячейка;
 4 – вспомогательный сосуд

Кулонометрические титранты на основе ионов металлов чаще всего получают из соответствующих солей на инертных электродах. Оптимальные условия генерации находят по вольтамперным кривым, исходя из значений выходов по току. При этом в неводных средах можно получить титранты в необычном состоянии окисления. Так, в обычных условиях генерация $Ti(III)$ из $Ti(IV)$ в смеси кислот даже на электродах с высоким перенапряжением водорода сопровождается выделением последнего, тогда как в ДМФА или ацетонитриле в присутствии HCl 100%-ный выход по току $Ti(III)$ возможен на платиновом или графитовом электроде. Генерацию $Sn(II)$ из солей $Sn(IV)$ проводят на катодах из золота, платины, стеклоуглерода и графита в растворах уксусной кислоты.

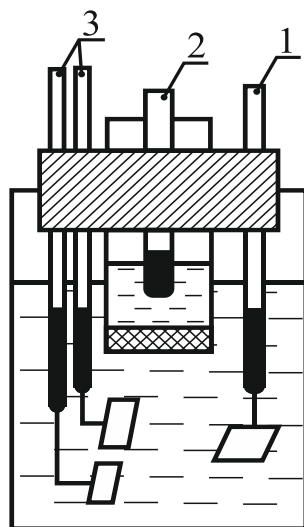
Электрохимическое генерирование окислителей – $Mn(III)$, $V(V)$, $Ce(IV)$, $Co(III)$ – проводят в ледяной уксусной кислоте или в ацетонитриле, а также в водных растворах кислот. Высокие значения потенциалов этих ионов не позволяют использовать другие растворители.

Индикация конечной точки титрования. Чувствительность и надежность результатов анализа зависят от метода определения конца титрования. Определение конечной точки электролиза можно установить при помощи обычных методов, применяемых в объемном анализе. Наибольшее распространение в кулонометрическом титровании получили амперометрические, и потенциометрические способы, в том числе соответственно с двумя поляризованными электродами и с ионоселективными электродами.

Потенциометрический способ определения точки эквивалентности позволяет автоматизировать процесс кулонометрического титрования. Потенциометрический способ трудно, а иногда и невозможно использовать в титровании с участием необратимых систем.

Фотометрический способ определения конечной точки основан на изменении светопоглощения раствора в ходе титрования. Кулонометрическую ячейку помещают в фотометр таким образом, чтобы в ходе титрования можно было периодически или непрерывно определять значения оптической плотности раствора. Иногда объем титруемого раствора и размеры ячейки таковы, что поместить их в соответствующий фотометр не представляется возможным. Тогда периодически прерывают генерирование титранта, отбирают часть электролита, фотометрируют его при соответствующей длине волны, затем переносят отобранную порцию электролита обратно в ячейку и продолжают титрование. Проведя такую операцию несколько раз, по полученным данным строят график зависимости оптической плотности от времени электролиза (количества полученного титранта) и находят конечную точку обычным путем.

Для индикации точки эквивалентности часто используется биамперометрический метод с двумя поляризованными индикаторными электродами (рисунок 3.72). В этом случае на два одинаковых платиновых электрода, помещенных в исследуемый раствор, подается определенное напряжение, достаточное для обеспечения электродной реакции с избытком титранта. Электрод, на котором протекает реакция с избытком титранта, является индикаторным, а второй играет роль электрода сравнения.



*Рис. 3.72. Электролизёр для кулонометрического титрования с биамперометрической индикацией завершения химической реакции:
1 – рабочий электрод (платина); 2 – вспомогательный электрод (платина);
3 – индикаторные электроды (платина) для амперометрического титрования*

Пока в титруемом растворе генерируемый реагент, например, бром, вступает в реакцию с определяемым веществом, в системе индикаторных электродов ток не протекает. Появление в растворе избытка брома

после достижения точки эквивалентности приводит к тому, что на индикаторном электроде начинается процесс восстановления брома и в системе индикаторных электродов появляется ток, значение которого возрастает с увеличением концентрации брома. Этот перегиб на кривой сила тока – время служит для установления точки эквивалентности. В зависимости от происходящих химических реакций в процессе титрования эти два электрода могут менять свои функции, обуславливая тем самым форму кривых титрования. Преимуществом биамперометрического метода определения точки эквивалентности является простота индикаторной схемы, исключение электрода сравнения и электролитического мостика и допущение широкого варьирования наложенного напряжения. Кроме того, появляется возможность последовательного титрования нескольких ионов.

Внешнюю генерацию кулонометрического титранта применяют редко из-за неудобств, связанных с необходимостью смешивания раствора, подвергнутого электролизу, с раствором, содержащим определяемое вещество. Этот способ уступает по точности внутренней генерации, поскольку перенос титранта необходимо проводить количественно, т. е. без потерь. Однако, в тех случаях, когда условия электрохимической и химической реакции различаются, применяют внешнюю генерацию титранта.

3.6.3. Кулонометры

Для определения точного количества электричества, прошедшего через электрическую цепь, применяются кулонометры. Хотя в настоящее время они относятся к устаревшей технике, тем не менее электрохимические кулонометры до сих пор используются при экспериментальных исследованиях в области теоретической и прикладной электрохимии, например, при определении выхода по току, для проверки точности показаний электроизмерительных приборов, в кулонометрическом методе анализа и др.

Кулонометры – это приборы, основанные на электрохимическом принципе. Они представляют собой электролизеры, на рабочих электродах которых происходят электрохимические реакции известной стехиометрии с выходом по току 100% (рисунок 3.73). По количеству продуктов, используя законы Фарадея, можно рассчитать количество протёкшего через цепь электричества. Необходимым условием использования электрохимической системы в качестве кулонометра является наличие достаточно простого и надежного метода определения количества вещества, образовавшегося на рабочем электроде. По методу определе-

ния этого количества различают весовые, объемные и титрационные кулонометры.

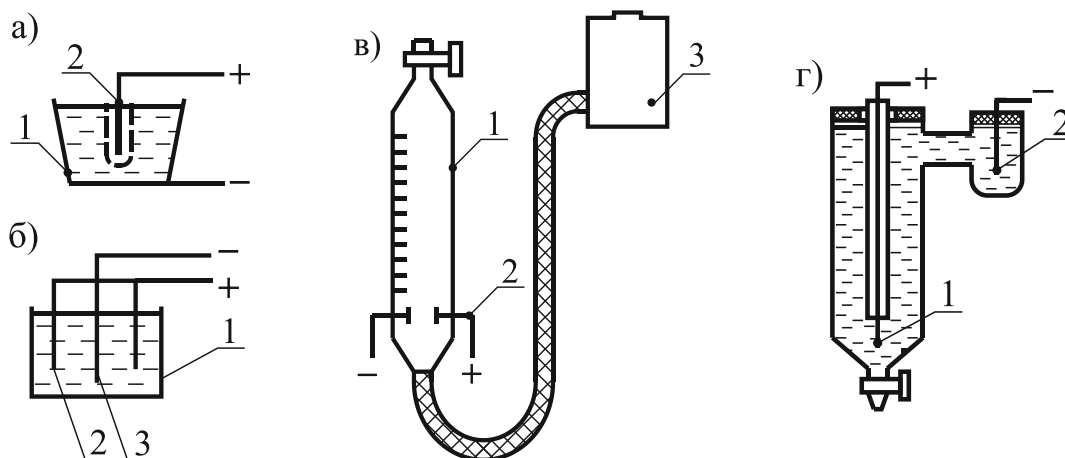


Рис. 3.73. Кулонометры:

а – серебряный, б – медный, в – газовый, г – титрационный

Весовой серебряный кулонометр (рис. 3.73-а) является наиболее точным. Катодом служит платиновая чашка 1. Анод – серебряная пластинка или проволока 2 – помещен в пористый фарфоровый сосуд или в мешочек из шелковой ткани для предотвращения попадания анодного шлама в катодный осадок. На рабочем электроде (катоде) происходит процесс $Ag^+ + e \rightarrow Ag$. Максимально допустимые значения катодной и анодной плотностей тока: $I_k = 0,02$ и $I_a = 0,2 \text{ А/см}^2$, точность измерения составляет приблизительно 0,005%.

Весовой медный кулонометр (рис. 3.73-б) также широко применяют в лабораторных исследованиях. Он представляет собой электролизер 1 с двумя медными анодами 2 и катодом 3 также из меди. Реакция на рабочем электроде (катоде): $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$. Электролит содержит сульфат меди, серную кислоту (для повышения электропроводности раствора), этанол (для предотвращения окисления катодного осадка меди). Катодная плотность тока в данном случае не должна превышать $0,02 \text{ А/см}^2$. Точность медного кулонометра существенно ниже по сравнению с серебряным и составляет около 0,1%. При использовании весовых кулонометров определяют массу выделившегося на катоде металла (серебра или меди) и по закону Фарадея рассчитывают количество электричества.

Объемный газовый кулонометр (рис. 3.73-в) содержит платиновые электроды 2, помещенные в газовую бюретку, соединенную с уравнительной склянкой 3. Электролитом является раствор $NaOH$ (или Na_2SO_4). Бюретка и склянка заполнены раствором электролита. В этом кулонометре происходят следующие электродные реакции:

– на катоде: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$,

– на аноде (в растворе NaOH): $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$.

При электролизе в верхней части бюретки накапливается смесь водорода и кислорода, объем которой легко измерить. При прохождении через такой кулонометр 1 кулона электричества суммарный объем газов, измеренный при стандартных условиях, составляет $0,1791 \text{ см}^3$. Иногда (из соображений безопасности) газы собирают отдельно. Точность показаний газовых кулонометров невысока, однако их конструкция позволяет контролировать величину количества электричества в ходе опыта, что является определенным преимуществом.

Йодный титрационный кулонометр. В титрационных кулонометрах массу вещества, образовавшегося на рабочем электроде, определяют путем титрования. Наиболее часто применяют йодный титрационный кулонометр (рис. 3.73-г). Он представляет собой H-образный стеклянный сосуд, в удлиненной части которого, снабженной краном, находится платиновый анод 1, а в короткой – платиновый катод 2. Реакция на рабочем электроде (аноде): $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}$. По окончании опыта анолит сливают через кран и титруют образовавшийся при электролизе иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используя в качестве индикатора раствор крахмала. Максимальная анодная плотность тока составляет в этом случае $0,015 \text{ А/см}^2$, а точность достигает 0,01%. Измерения оказываются менее трудоемкими, чем при пользовании весовыми кулонометрами, и в то же время обеспечивается более высокая точность, чем в случае объемных.

В лабораторной практике в настоящее время все чаще применяются электронные цифровые кулонометрические интеграторы. Они очень удобны, так как их показания можно непрерывно считывать, и обеспечивают высокую точность.

Не следует смешивать понятия *количества электричества* (в кулонах, фарадах или ампер-часах) с количеством израсходованной *электроэнергии* (в джоулях или киловатт-часах): расход электроэнергии определяется произведением количества электричества на величину напряжения.

Общие замечания о кулонометрии

Недостатком кулонометрического анализа, ограничивающим его применение, является искажение результатов из-за побочных процессов окисления или восстановления других веществ и из-за химического взаимодействия продуктов генерации не только с определяемым веществом, но и с другими, следствием чего является не 100 %-я затрата электричества на протекание основной реакции.

В ряде случаев этих недостатков можно избежать, правильно подбирая условия проведения электролиза и состав раствора в электролизере. Со 100 %-м использованием тока могут генерироваться ряд окислителей и восстановителей (Br_2 , J_2 , Cl_2 , $Fe(III)$, гипобромит, $Ce(IV)$, MnO_4^- , Cu^+ , $Fe(II)$, $Ti(III)$ и др.), которые широко применяются для определения большого числа веществ как неорганических, так и органических.

Преимущества кулонометрического анализа по сравнению с другими аналитическими методами заключаются в следующем.

1. Кулонометрия позволяет определять очень малые количества веществ с большой точностью; можно определять вещество в количестве до 10^{-12} г/экв; имеющиеся приборы позволяют измерять время с точностью $\pm 0,01$ с и количество электричества порядка 60 электронов в 1 секунду).

2. Метод позволяет использовать при определении ряда веществ такие нестойкие реактивы, как $Cr(II)$, $Ti(III)$, $Cu(I)$, Cl_2 , $Sn(II)$ и др., применение которых при обычном анализе связано с большими трудностями.

3. При выполнении кулонометрического титрования нет необходимости предварительно готовить точные стандартные растворы, устанавливать их титры и измерять их объемы; стандартом в данном методе является единица количества электричества (кулон).

4. Во время кулонометрического титрования раствор не разбавляется, что особенно важно при работе с очень разбавленными растворами.

5. Кулонометрический метод имеет большие возможности для автоматизации процесса определения веществ.

Весьма важным является то обстоятельство, что кулонометрия является безэталонным методом, то есть *абсолютным*, а таковых в арсенале аналитической химии всего 2 – гравиметрия и кулонометрия.

3.6.4. Кулонометрическое определение урана

Для определения урана наибольшее распространение получила прямая потенциостатическая кулонометрия (кулонометрия с контролируемым потенциалом – ККП). Определение основано на восстановлении урана(VI) до урана(IV), то есть UO_2^{2+} до U^{4+} . Механизм процесса сложен, является ступенчатым и формально его можно было бы представить схемой: $U(VI) \rightarrow U(V) \rightarrow U(IV)$. Но в действительности процесс протекает через стадию образования $U(V)$ и осложняется его диспропорционированием. На первом этапе происходит одноэлектронное восстановление урана до 5-валентного состояния на электроде:



образовавшиеся ионы ураноила (UO_2^+) диспропорционируют в растворе по известной схеме:



Эта вторая стадия является чисто ионной и протекает в растворе; она наполовину приводит к образованию уже четырехвалентного урана, а уран, окислившийся при этом до 6-валентного состояния, вновь подвергается электродному восстановлению до U(V) . Таким образом, кулонометрическое восстановление ($\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$) – электронно-ионный процесс, в итоге которого происходит двухэлектронное восстановление урана.

Один из методов определения малых количеств урана основан на восстановлении урана(VI) до урана(IV) в свинцовом редукторе и последующем титровании урана(IV) электролитически генерируемым бромом в присутствии соли железа(III). Уран(VI) предварительно восстанавливают в среде HBr на свинцовом редукторе, а затем окисляют уран(IV) в атмосфере инертного газа (CO_2 или N_2) при температуре 95°C электролитически генерируемым бромом в присутствии соли железа(III). Этим методом определяют 0,01–7 мг урана с точностью от 0,2 % до 10 % отн.

В другом метод кулонометрического титрования урана(IV) при постоянной силе тока(IV) для восстановления U(VI) до U(IV) была применена 20 %-я амальгама кадмия, затем U(IV) окислялся раствором Fe(III) , а образующееся при этом Fe(II) титровалось электролитически генерируемым Ce(IV) в атмосфере углекислого газа при комнатной температуре. Ce(IV) генерировался на платино-иридиевом аноде, изолированным от катода, из 3 N раствора H_2SO_4 , насыщенного сульфатом церия(III). Этим методом можно определить 1–5 мг урана с точностью $\pm 0,3$ % отн.

Известен метод кулонометрического титрования уранил-иона при постоянной силе тока электролитически генерируемым титаном(III) с потенциометрической или биамперометрической индикацией точки эквивалентности. Электролитическую генерацию Ti(III) производили из 100 мл 6–8 N раствора H_2SO_4 , содержащего 0,6 M сульфата титана(IV), при плотности тока 3 mA/cm^2 . Реакция восстановления U(VI) титаном(III) ускорялась добавлением соли железа(II) (в количестве 10 мг). Преимущество этого метода перед вышеописанным заключается в том, что не требуется предварительного восстановления U(VI) до U(IV) . Точность определения для количеств урана от 10 до 200 мг составляет $\pm 0,03$ % отн.

3.6.5. Кулонометрическое определение плутония

Определение плутония чаще всего также проводят методом прямой потенциостатической кулонометрии, то есть методом кулонометрии с контролируемым потенциалом (ККП). В отличие от кулонометрии урана здесь используется реакция



Эта реакция не осложнена медленно протекающими процессами диспропорционирования и разрушения оксоиона MeO_2^+ , то есть разрывом двух тройных связей (каждая из них состоит из двух ковалентных и одной координационной связей). Поэтому эта реакция наиболее обратима и протекает легко.

Нужно отметить, что практически во всех объектах анализа плутонию всегда сопутствует уран, а также железо, хром, галлий, марганец, алюминий.

Кулонометрическое определение плутония при заданном потенциале.

Определение плутония в хлорнокислых растворах практически не осложнено процессами комплексообразования плутония и вследствие этого не происходит смещения окислительно-восстановительных потенциалов различных пар ионов плутония от их значений для гидратированных ионов. Определение плутония производят в растворах 1 М HClO_4 . Формальный потенциал пары Pu(IV)/Pu(III) в этой среде в условиях титрования составляет (+0,720) В, а пары Fe(III)/Fe(II) – (+0,470) В по отношению к нас. к. э., что достаточно для селективного определения плутония в присутствии умеренных количеств железа. Для количеств плутония около 1000 мкг относительное стандартное отклонение составляет 0,1 %, для 250 мкг – 0,3 % и для 50 мкг – 1,5 %. Основная доля этих отклонений обусловлена дрейфом интегратора тока. Метод применен для анализа образцов, содержащих 40-60 мг/мл плутония в 4,5 М HNO_3 в присутствии урана и железа.

Предварительно раствор нагревают с азотной кислотой для удаления примесей-восстановителей и добавляют HClO_4 в качестве электролита и раствора сульфаминовой кислоты для восстановления железа. Восстановление проводят при +0,560 В относительно нас. к. э. до уменьшения тока до остаточного значения. Полученный Pu(III) окисляли до Pu(IV) при +0,880 В. Рабочие потенциалы проведения реакции отличаются от формального потенциала пары Pu(IV)/Pu(III) , равного 0,720 В относительно нас. к. э. на $\pm 0,160$ В. Это соответствует незавершенности реакции в каждом направлении 0,2 %. Чтобы можно было пренебречь влиянием железа (с погрешностью до 0,1 %) его содержание

не должно при данных условиях превышать 3 % от содержания плутония.

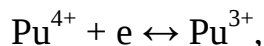
Определение плутония в цитратных, азотнокислых и солякислых растворах. Для определения плутония также используется легкообратимая электродная реакция $Pu^{4+} + e \leftrightarrow Pu^{3+}$.

В отличие от хлорной кислоты ацетаты, цитраты, оксалаты и тартраты изменяют формальный потенциал в достаточной степени для того, чтобы можно было проводить окисление плутония до четырехвалентного без анодного растворения ртути. Окислительно-восстановительный потенциал пары $Pu(IV)/Pu(III)$ в цитратном фоновом электролите с $pH = 4,5$ равен $-0,19\text{ В}$ относительно нас. к. э. Восстановление обычно выполняют при потенциале на $0,120\text{ В}$ ниже формального в данной среде, а окисление – на $0,120\text{ В}$ выше E^0 .

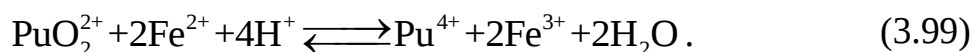
Для работы с платиновой ячейкой пригодны растворы азотной, соляной и хлорной кислот. В растворах 1 N HNO_3 и 1 N HCl стандартные потенциалы равны примерно $+0,67$ и $+0,71\text{ В}$ (относительно нас. к. э.). В растворы HNO_3 предварительно вводили до $0,01\text{ M}$ сульфаминовой кислоты для предотвращения мешающего влияния нитрит-ионов.

Кулонометрическое определение плутония при заданной силе тока.

Для кулонометрического титрования плутония при контролируемом токе используют как легкообратимую реакцию

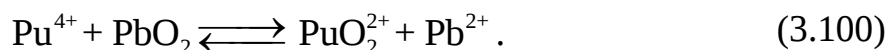


так и малообратимую реакцию

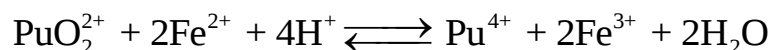


В первом случае используют кулонометрическое титрование трехвалентного плутония электролитически генерируемыми ионами Ce^{4+} в сернокислом растворе. Предварительное восстановление плутония проводят в редукторе, заполненном амальгамой цинка, или используют висмутовый редуктор. Оптимальная кислотность анализируемого раствора составляет $(1-3)\text{ N H}_2\text{SO}_4$.

Возможно кулонометрическое титрование шестивалентного плутония генерированными ионами Fe^{2+} . Предварительное окисление проводилось двуокисью свинца



Реакция (3.97) титрования $Pu(VI)$ генерированными ионами $Fe(II)$



ускоряется при увеличении кислотности, поэтому титрование проводят в 6 N H_2SO_4 . Ошибка для 3,5–9,0 мг плутония в объеме ~ 40 мл составляет ± 1 %. Определению плутония не мешают уран, молибден, алюминий, бериллий, галлий и, естественно, железо.

Кулонометрическое титрование $Pu(IV)$ можно проводить и электролитически генерируемыми ионами $Ti(III)$. Определение производят в сульфатном растворе плутония(IV), полученного выпариванием анализируемого раствора с H_2SO_4 и растворения остатка в 6 N H_2SO_4 . Количество плутония составляло около 1 мг в объеме 1 мл. К образцу прибавляют 1 мл 10 %-ного раствора $TiCl_4$ и производят восстановление на ртутном катоде. Конечную точку определяют потенциометрически, при этом точность определения составляла ~ 0,3 %

Кулонометрические методы применяются для самых разнообразных плутоний-содержащих материалов: растворов, оксидов, нитридов, карбидов, ОЯТ. Одним из достоинств метода является то, что определению плутония не мешают большие количества урана, поскольку редокс-потенциалы всех пар ионов плутония, в том числе и пары Pu^{4+}/Pu^{3+} , имеют значительно более положительные значения. Как и для урана, для определения плутония нужны такие же небольшие – миллиграммовые – количества плутония (5–15 мг); погрешность метода также составляет около 0,1%. В отличие от урана определение проводят не только в сернокислых растворах, но и в среде хлорной ($HClO_4$), азотной (HNO_3) или соляной (HCl) кислот, а в качестве материала рабочих электродов используют платину, золото и реже – ртуть.

3.6.6. Кулонометрическое определение тория

Торий вследствие единственного устойчивого состояния в растворах (Th^{4+}) не может быть определен окислительно-восстановительными методами прямой кулонометрии, но в то же время, этот «недостаток» позволяет определять в его присутствии уран и плутоний, то есть он не мешает их кулонометрическому определению.

Для прецизионного определения самого тория в ядерных материалах известен метод его кулонометрического комплексонометрического титрования ионами ЭДТА ($H_2Y_2^{2-}$) при постоянной силе тока, т. е. косвенной кулонометрии. Метод основан на электролитической генерации титранта – ионов классического комплексанта (этилендиаминтетрауксусной кислоты H_4Y) – путем восстановления на ртутном электроде комплексоната ртути. В целом кулонометрия тория применяется редко.

В заключение необходимо отметить, что кулонометрическое определение урана и плутония применяют для анализа самых разнообразных

материалов, в том числе МОХ-топлива и ОЯТ. Определение проводят, как правило, в среде 0,5-молярной H_2SO_4 ; в качестве рабочих электродов чаще всего используется ртуть, реже – платина. Количество урана или плутония в аликвоте должно составлять от 1 до 10 мг; погрешность определения очень низкая и составляет менее 0,1%.

Кулонометрическое определение урана и плутония выгодно отличается от большинства других методов анализа возможностью автоматизации и дистанционного управления, что очень важно при анализах облученных материалов, поскольку в «горячей камере» или в перчаточном боксе должна находиться только электрохимическая ячейка, а измерительные устройства – вне высокорadioактивной зоны.

3.7. Контрольные вопросы к разделу 3

1. Назовите основной признак неравновесных электрохимических процессов.
2. Что изучает электрохимическая кинетика?
3. Какой величиной характеризуется скорость электрохимической реакции?
4. От чего зависит скорость электрохимических процессов?
5. Что такое поляризация электрода?
6. Какие виды поляризации вы знаете?
7. Какие знаки имеют катодная и анодная электродные поляризации?
8. Что такое поляризационная кривая?
9. Из каких стадий может состоять электродный процесс?
10. Что такое перенапряжение?
11. Какова взаимосвязь перенапряжения и поляризации?
12. Какие стадии электрохимических процессов называют лимитирующими?
13. Назовите виды перенапряжений.
14. Какова роль электродных материалов в поляризационных явлениях?
15. В чём заключаются положительные и отрицательные стороны поляризации?
16. Чем различаются критерии обратимости электрохимических систем в равновесных и неравновесных условиях?
17. Что такое Фарадеевский ток?
18. Какие системы называют электрохимически обратимыми, необратимыми и квазиобратимыми?
19. Как измерить потенциал электрода, когда через него проходит

электрический ток?

20. Какие процессы имеют место при электролизе?
21. К какому электроду движутся при электролизе катионы?
22. Какой процесс протекает при электролизе: а) на аноде, б) на катоде?
23. Какие виды анодов используют при электролизе?
24. Из каких материалов изготавливают инертные (нерастворимые) аноды?
25. Какова последовательность разряда ионов при электролизе на аноде?
26. Какова очередность восстановления катионов при электролизе на катоде?
27. На основании какого закона устанавливается зависимость массы вещества, образовавшегося при электролизе, от времени, силы тока и природы электролита?
28. Сформулируйте I закон Фарадея.
29. Приведите формулировку II закона Фарадея.
30. Какой смысл имеет постоянная Фарадея и какова её величина?
31. Что такое электрохимический эквивалент? Какую размерность он имеет?
32. Как рассчитывается электрохимический эквивалент для металлов?
33. Как можно рассчитать значение молярной массы эквивалента металла?
34. Что такое выход по току?
35. В какой последовательности выделяются на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы Zn^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} ?
36. Как влияет омическое падение напряжения на ЭДС гальванического элемента и на величину наложенного внешнего напряжения электролитической ячейки?
37. В чём сущность вольтамперометрических методов анализа?
38. На чём основан качественный вольтамперметрический анализ?
39. Почему при регистрации вольтамперограммы необходима высокая концентрация индифферентного электролита? Что означает термин «индифферентный»?
40. Почему величина $E_{1/2}$ характеризует природу деполаризатора?
41. От чего зависит наклон полярограммы?
42. При каких условиях предельный ток является диффузионным? Назовите отличительные признаки диффузионного тока.
43. Почему полярографические максимумы 1 рода исчезают при добавлении в раствор поверхностно-активных веществ?

44. Почему классическая полярография не позволяет определять концентрации веществ ниже $10^{-5} M$?
45. Почему в импульсной полярографии измерение тока рекомендуется проводить в конце наложения импульса?
46. Какими способами можно улучшить соотношения аналитический сигнал/шум в вольтамперометрии?
47. За счет чего достигается увеличение фарадеевского тока в условиях осциллографической полярографии?
48. В каких случаях в вольтамперометрии необходимо работать с трехэлектродной ячейкой и какова роль вспомогательного электрода?
49. Каковы характерные особенности ячейки для вольтамперометрии?
50. Каковы основные отличия графитового (платинового) электрода от капяющего ртутного?
51. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии и чем обусловлена высокая чувствительность метода?
52. Как взаимосвязаны потенциал полуволны и предельный (диффузионный) ток?
53. Как рассчитать потенциал полуволны на основании вольтамперной кривой? От чего зависит величина предельного тока?
54. В чём сущность амперометрического титрования?
55. Какой вид имеют кривые амперометрического титрования?
56. Как выбирают условия амперометрического титрования?
57. От чего зависит вид кривой амперометрического титрования?
58. Почему графитовый или платиновый электрод в амперометрическом титровании используют чаще, чем ртутный капяющий?
59. Что такое кулонометрический анализ?
60. Почему и при прямых и при косвенных кулонометрических измерениях необходим 100%-ный выход по току?
61. Чем отличается ячейка для кулонометрических измерений от ячейки для потенциометрических измерений?
62. Почему возможности метода прямой кулонометрии ограничены по сравнению с возможностями косвенной кулонометрии?
63. Какое общее достоинство и преимущество кулонометрии и гравиметрии перед другими методами анализа?
64. Какие методы определения точки эквивалентности используются в кулонометрическом титровании?
65. Какие виды реакций используются в кулонометрии урана?
66. Какие виды реакций используются в кулонометрии тория?
67. Какие виды реакций используются в кулонометрии плутония?

68. Что такое кулонометры и каково их предназначение?
69. Какие виды кулонометров известны и на каких процессах они основаны?
70. Почему при выполнении кулонометрического титрования нет необходимости предварительно готовить точные стандартные растворы, устанавливать их титры и измерять их объемы?
71. В чём заключаются достоинства и недостатки кулонометрии?
72. Какой вид кулонометрии предпочтительнее для определения урана и плутония?

3.8. Лабораторный практикум по разделу 3

3.8.1. Определение скорости электролитического восстановления уранила и концентрации урана в растворе

Цель работы: Определение скорости восстановления уранила в исследуемом растворе.

Реактивы

- 1) раствор нитрата уранила, $UO_2(NO_3)_2$, 3 г U/л;
- 2) серная кислота, 1 M;
- 3) вода дистиллированная;
- 4) раствор перманганата калия $KMnO_4$, 0,1 N.

Оборудование

При проведении работы используется электролитическая ячейка, представленная на рисунке 3.74.

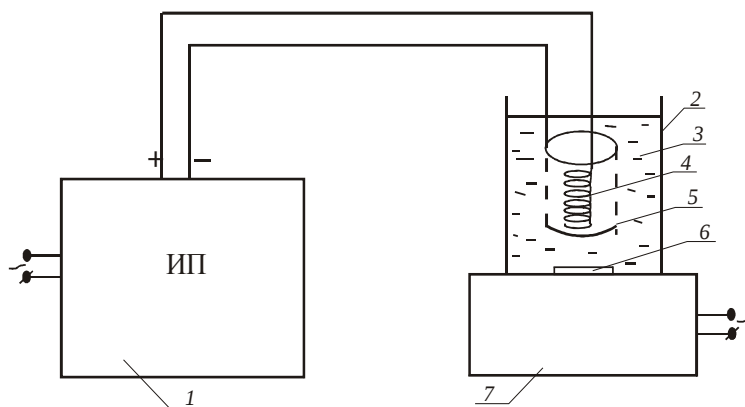


Рис.3.74. Схема электролитической ячейки:

- 1 – стабилизированный источник питания постоянного тока, 2 – стакан,
3 – раствор, 4 – платиновый анод, 5 – платиновый катод, 6 – магнитная мешалка, 7 – привод магнитной мешалки

Ход работы

Раствор, содержащий около 200 мг нитрата уранила, упаривается досуха с 2–3 мл серной кислоты для удаления нитрат- и хлорид-ионов, мешающих электролитическому восстановлению уранила. Сухой остаток растворяют в воде, раствор разбавляют водой до 100 мл. При этом в раствор добавляют серной кислоты до ее концентрации 1 г-экв/л.

В случае, когда в исходном растворе находится сульфат уранила, операция по упариванию не проводится. Полученную пробу доводят до 100 мл 1 М серной кислотой ($pH = 1$).

Приготовленный таким образом раствор помещают в электролитическую ячейку (рисунок 3.74).

На источнике питания устанавливается сила тока 2–2,5 А, которая будет постоянной в течение всего опыта. После этого включают магнитную мешалку и проводят процесс электролиза.

На электродах протекают следующие электрохимические реакции:

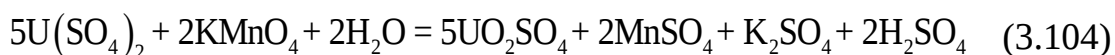
– на катоде основная и побочная реакции



– на аноде



Через 1 минуту выключают источник питания, пипеткой отбирают пробу, переносят ее в коническую колбу на 50-100 мл и титруют 0,1 N раствором перманганата калия до появления слабо розовой окраски:



Первые три пробы отбирают с интервалом в 1 минуту, последующие 3–5 проб отбирают с интервалом в 3 минуты. Объем каждой пробы должен составлять 3 мл.

Расчетная часть

Исходя из количеств пошедшего на титрование перманганата калия, определяют количество U^{4+} в каждой пробе. По экспериментальным данным строится график зависимости объема раствора $KMnO_4$, пошедшего на титрование пробы урансодержащего раствора концентрации урана(IV) от времени электролиза или график зависимости концентрации урана в пробе титруемого раствора от времени электролиза (рис. 3.75).

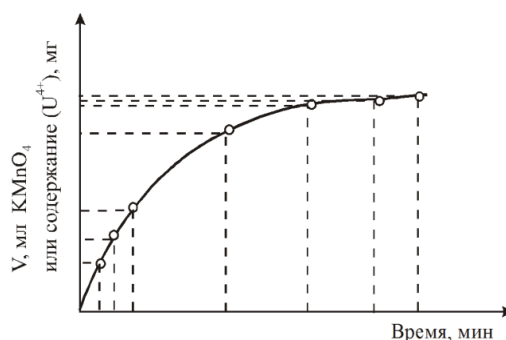


Рис. 3.75. Кинетическая кривая изменения концентрации U^{4+} в пробе раствора

3.8.2. Электролитическое осаждения диоксида урана из водных растворов

Цель работы: Выделение диоксида урана электролизом водного раствора.

Реактивы

- 1) раствор нитрата уранила, $UO_2(NO_3)_2$, 3 г U/л;
- 2) серная кислота, 1 M;
- 3) вода дистиллированная;
- 4) раствор NH_4OH , 1 M.

Оборудование

При проведении работы используется электролитическая ячейка, представленная на рисунке 3.76.

Ход работы

В электролитическую ячейку (рисунок 3.76) внести 20 мл 0,4 M раствора оксалата аммония и раствор пробы. Объем раствора доводят до 100 мл, его pH – до 5; избыток кислоты нейтрализуется аммиаком. Далее включают обогрев мешалки, нагревают электролит до 80 °C и поддерживают эту температуру в течение всего опыта. Начальный уровень погружения платиновой сетки (катод) должен составлять 4 см. Электролиз ведут при силе тока 2 A в течение 60 минут, затем отключают источник и погружают катод еще на 5 мм. Спустя 20 минут проверяют почернение свежей поверхности катода вследствие осаждения гидратированного диоксида.

Электролиз прекращается, если свежая поверхность не чернеет. Во время электролиза периодически проверяют кислотность раствора и при необходимости корректируют pH до 5 с помощью серной кислоты, либо аммиака.

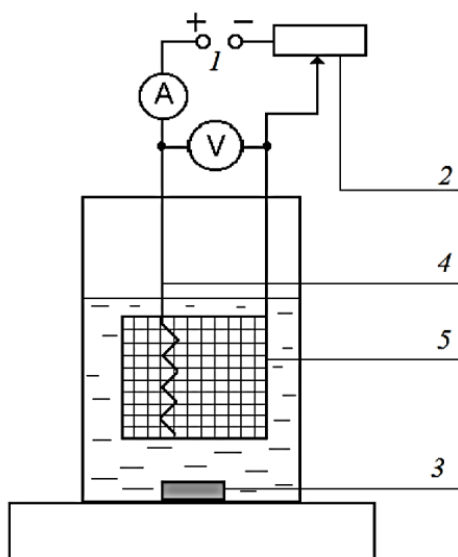
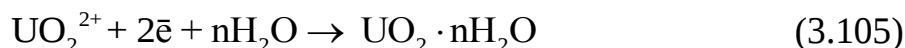


Рис. 3.76. Схема установки для проведения электролиза:
 1 – стабилизированный источник питания постоянного тока,
 2 – реостат, 3 – магнитная мешалка, 4 – анод, 5 – катод

При дефиците в растворе ионов водорода на катоде протекает реакция:



По окончании электролиза катод с осадком просушивается при 100–200 °С, прокаливается при 600 °С в течение 30 минут и после охлаждения в течение получаса взвешивается на аналитических весах (перед опытом чистый катод должен предварительно прокален и взвешен).

Расчетная часть

По результатам опыта определяется выход по току:

$$B_T = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (3.106)$$

где $m_{\text{практ}}$ – масса оксида урана, осажденного на катоде при выполнении работы (после просушивания и прокаливания); $m_{\text{теор}}$ – масса оксида урана, рассчитанная из объединенного закона Фарадея (теоретическая).

3.8.3. Определение урана в растворе методом инверсионной вольтамперометрии

Цель работы – определение содержания урана в пробе методом инверсионной вольтамперометрии.

Блок-схема метода инверсионной вольтамперометрии

Метод основан на способности элемента электрохимически концентрироваться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при заданном потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для данного элемента. Регистрируемый на вольтамперограмме аналитический сигнал элемента пропорционален его концентрации.

Основные этапы анализа проб методом инверсионной вольтамперометрии *приведены на рисунке 3.77.*

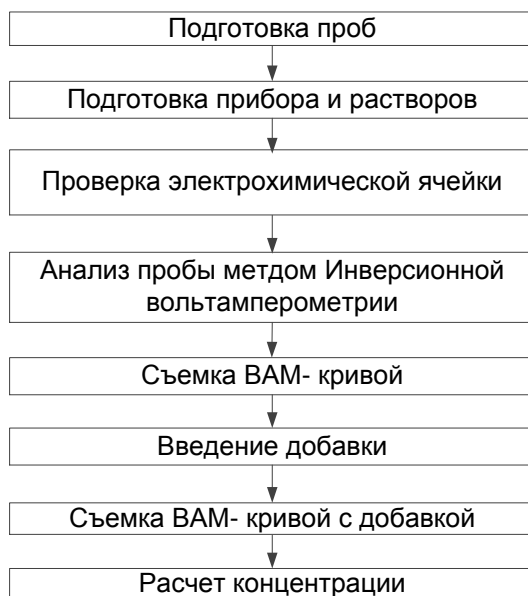
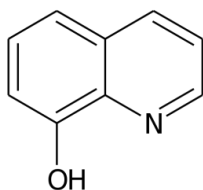


Рис. 3.77. Основные этапы анализа проб методом инверсионной вольтамперометрии

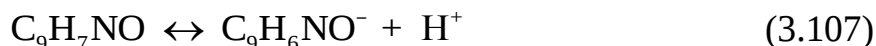
Массовую концентрацию элемента в испытуемых растворах пробы определяют по методу добавок с установленным содержанием определяемого элемента в добавке.

Определение урана

В основе работы лежит реакция образования устойчивого комплекса иона уранила с 8-оксихинолином – одним из наиболее распространенных органических реагентов-комплексантов. Структурная формула 8-оксихинолина (C_9H_7NO) имеет вид:



Диссоциация 8-оксихинолина идет по кислотному механизму:

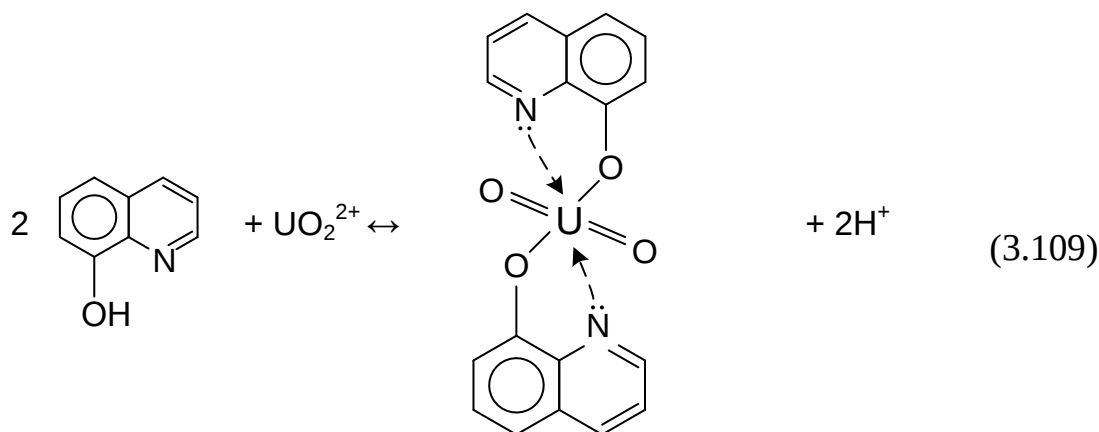


или в общей форме



8-оксихинолин способен образовывать в водных растворах мало-растворимые кристаллические внутрикомплексные соли (хелаты):

Реакция взаимодействия 8-оксихинолина с катионом уранила UO_2^{2+} описывается схемой:



или



т. е. происходит обмен протона на катион металла. При этом наряду с двумя собственно ковалентными связями уран – кислород происходит образование двух *внутрикомплексных* (координационных, донорно-акцепторных) связей (на схеме показаны линиями со стрелками) за счет неподеленных пар электронов атома азота и свободных орбиталей урана. По этим причинам образуются очень прочные комплексы.

Константа устойчивости комплекса может быть определена по выражению:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{UO}_2\text{R}_2] \cdot [\text{RH}]^2} \quad (3.111)$$

Очевидно, что увеличение кислотности снижает устойчивость комплекса (смещает равновесие реакции влево). Влияние кислотности на устойчивость комплексов 8-оксихинолина с уранилом показано на рисунке 3.78.

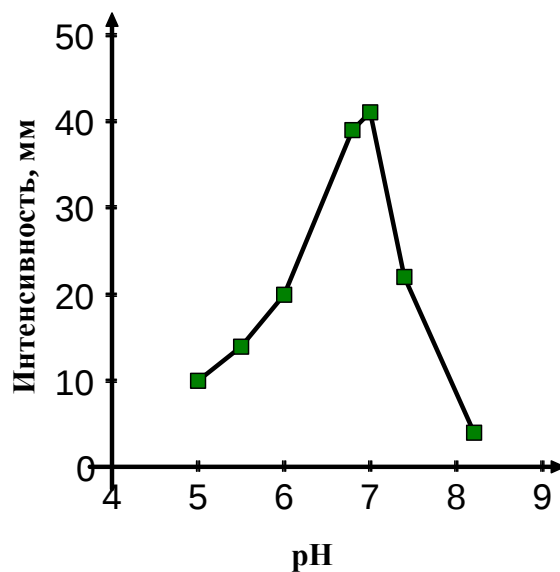


Рис. 3.78. Зависимость катодного адсорбционного пика урана от кислотности раствора.
 $[U] = 0,001 \text{ мг/л}$. (Фоновый электролит – $0,01 \text{ M KCl}$, $[8\text{-OX}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$)

При пропускании электрического тока через раствор (в области потенциалов $-0,2 \dots -0,4 \text{ В}$) происходит адсорбционное концентрирование комплекса уранила на поверхности индикаторного электрода. В данном случае хелатный комплекс уранила UO_2R_2 способен адсорбироваться на катоде. Зависимость от времени накопления приведена на рисунке 3.79.

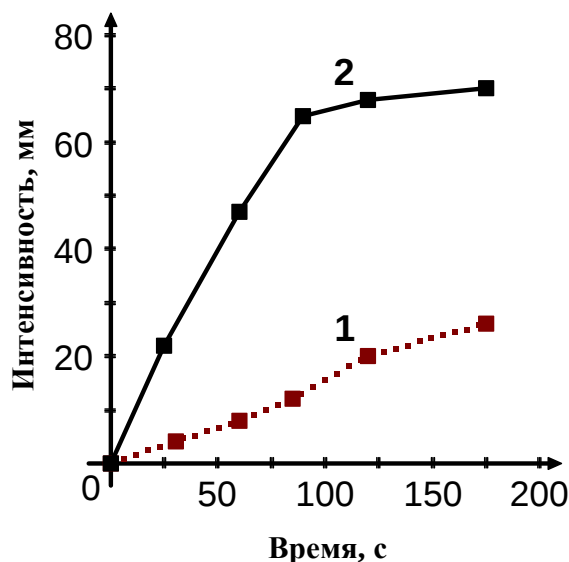


Рис. 3.79. Зависимости катодного адсорбционного пика урана от времени адсорбционного накопления на ртутно-пленочном электроде
 (Фоновый электролит – $0,01 \text{ M KCl}$, $[8\text{-OX}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$):
 1 – $[U] = 0,001 \text{ мг/л}$, 2 – $[U] = 0,006 \text{ мг/л}$

Вследствие малой растворимости хелатных комплексов в воде, определение концентрации металлов проводят из предельно разбавленных ($10^{-4} \dots 10^{-5}$ моль/л) растворов.

Из рисунка видно, что для больших концентраций время накопления меньше. Это объясняется более ранним покрытием электрода слоем хелатного комплекса.

На интенсивность регистрируемых пиков, получаемых при адсорбционном концентрировании урана, значительное влияние оказывает потенциал адсорбции рабочего электрода (рисунок 3.80).

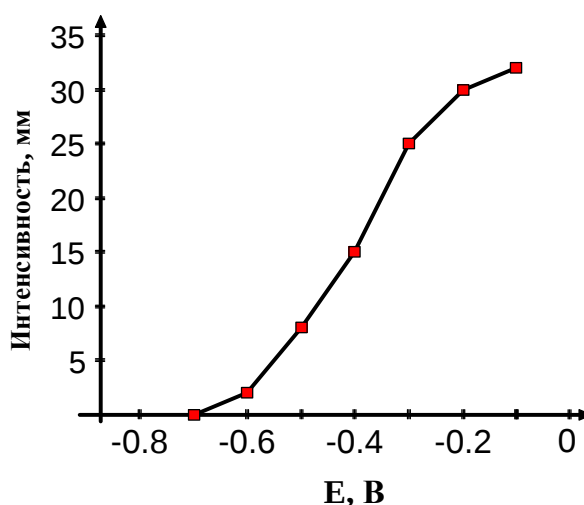


Рис. 3.80. Зависимости катодного адсорбционного пика урана от величины потенциала адсорбции на ртутно-пленочном электроде (Фоновый электролит – 0,01 М КСl, [8-ОХ] = $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л): [U] = 0,001 мг/л

Максимум высоты пика урана наблюдается в области от (–0,1) до (–0,2) В. В области более отрицательных значений потенциалов наблюдается уменьшение адсорбции оксихинолинового комплекса уранила. При более положительных значениях происходит растворение ртути (стандартный электродный потенциал ртути 0,85 В) с электрода и образование осадка с лигандом.

После накопления урана на электроде проводят стадию катодной развертки. При этом происходит восстановление ионов уранила (UO_2^{2+}) до ураноила (UO_2^+) по реакции:



Ураноил-ион диффундирует с поверхности электрода в раствор и диспропорционирует до степени окисления 6+ и 4+. Развертку ведут при потенциалах (–1,1 ... –1,2) В не менее 60 с. При этом происходит удаление продуктов реакции с поверхности электрода и его подготовка для последующих исследований.

Влияние скорости развертки на интенсивность получаемого пика показано на рисунке 3.81.

При увеличении скорости развертки потенциала высота пика урана пропорционально возрастает. При этом потенциал пика урана смещается в более отрицательную сторону.

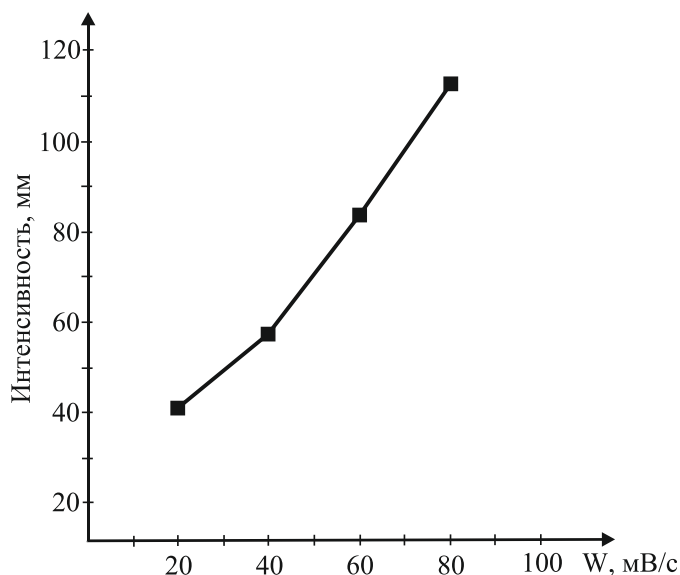


Рис. 3.81. Зависимости катодного адсорбционного пика урана от скорости развертки потенциала на ртутно-пленочном электроде (Фоновый электролит – 0,01 М KCl, [8-ОХ] = 2·10⁻⁵ мг/л)

Рассмотренные закономерности позволяют установить оптимальные условия определения урана (таблица 3.4).

Таблица 3.4.

Основные параметры проведения процесса адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии урана

Название	Значение параметра
Диапазон рабочих концентрации по урану	0,001-0,0001 мг/л
Концентрация иона-комплексобразователя (8-оксихинолин)	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵ моль/л
Концентрация фонового электролита (KCl)	0,01 моль/л
Время накопления	200 с.
Потенциал накопления	– 0,2В
Время развертки	60с
Потенциал развертки	–1,2В.
Скорость развертки	80 мВ/с.
рН раствора	6-7

Оборудование и посуда

Компьютеризированный вольтамперометрический анализатор СТА, электрохимическая ячейка, весы лабораторные, дозаторы любого типа с дискретностью установки доз до 1 мкл.

Перечень посуды:

1. Посуда мерная лабораторная стеклянная с притертыми пробками 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 500,0 мл и 1000,0 мл; цилиндры вместимостью 10,0 мл; 50,0; пробирки мерные вместимостью 10,0; 15,0 мл.

2. Стаканчики из оптически прозрачного кварца 20,0-25,0 мл по ГОСТ 19908.

3. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Реактивы

Определяемый раствор, стандартный раствор нитрата уранила ($C_U - 1$ г/л), фоновый электролит (0,01 М KCl), дистиллированная вода, 8-оксихинолин.

Подготовка к работе

При проведении аналитических измерений одновременно используют две параллельные и одну холостую или две параллельные и одну резервную пробу. Резервной является третья параллельная проба, применяемая в случае неудовлетворительных результатов при проверке сходимости двух первых.

Подготовка электродов.

При определении урана методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии используется двухэлектродная схема ячейки, состоящая из рабочего электрода (РЭ) и электрода сравнения (ЭС). В качестве рабочего электрода используется ртутно-пленочный электрод (РПЭ). Электродом сравнения является хлорсеребряный электрод (ХСЭ).

В отдельных случаях, для увеличения чувствительности сигнала, используются трехэлектродные ячейки, в которых добавляется третий вспомогательный электрод (ВСП).

Подготовка ртутно-пленочных электродов. Ртутно-пленочные электроды обладают большей чувствительностью по сравнению с ртутно-капающими, поскольку образуется амальгама с более высокой концентрацией металла. Однако недостатком тонкопленочных ртутных электродов является их плохая воспроизводимость и образование интерметаллических соединений, которое усиливается вследствие более

высоких концентраций на поверхности электрода. Это требует постоянно обновлять поверхность электрода после серии проведенных экспериментов, либо после длительного хранения.

Обновление поверхности РПЭ на серебряной подложке происходит путем его выдержки в разбавленной азотной кислоте. По мере выдержки электрода в растворе его поверхность приобретает цвет подложки, на которую в дальнейшем наносится ртуть. После стравливания загрязненной пленки, поверхность электрода погружается в металлическую ртуть, после вынимания с поверхности удаляется остаточная влага.

Перед проведением анализа необходимо визуально убедиться в работоспособности ртутно-пленочного электрода.

Подготовка к работе электрода сравнения. В качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод (ХСЭ) в растворе хлористого калия с концентрацией 1 моль/л. При первом заполнении электрод выдерживают не менее 48 часов.

В зависимости от продолжительности хранения электродов, внутреннюю поверхность хлорсеребряного электрода целесообразно очистить от примесей путем непродолжительного выдерживания серебряной проволоки в аммиачном растворе с последующей промывкой в дистиллированной воде.

Подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов и пипетки промывают раствором соды (NaHCO_3), затем многократно удаляют остатки соды бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтром с пищевой содой, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1–0,2 мл или 4–6 капель), нагревают на плитке при температуре 300–350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре 500–600 °С в течение 20–30 мин. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже одного раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

Приготовление растворов

Приготовление 1 М KCl. Навеску 7,45 г хлорида калия и разбавляют до 100 мл бидистиллированной водой в мерной колбе.

Приготовление 0,01 М KCl. Навеску 7,45 г хлорида калия и разбав-

ляют до 100 мл бидистиллированной водой в мерной колбе. Затем отбирают пипеткой 1,00 мл 1 М раствора KCl и разбавляют в мерной колбе бидистиллированной водой до объема 100 мл.

Приготовление раствора урана для введения добавки 1 мг/л. Раствор нитрата уранила (1 мл) с концентрацией 1 г/л разбавить в мерной колбе бидистиллированной водой до объема 100 мл. Из полученного раствора отобрать 10 мл пробы и повторно разбавить в мерной колбе бидистиллированной водой до объема 100 мл.

Приготовление раствора оксихинолина 0,1 мг/мл. Навеску 1 г оксихинолина разбавляют до 100 мл бидистиллированной водой в мерной колбе. Раствор фильтруют. Затем отбирают 20 мл насыщенного раствора и разбавляют в мерной колбе водой до объема 100 мл.

Ход работы

Выполнение учебной задачи проводят в 4 этапа:

1. Снятие вольтамперометрической кривой фонового электролита
2. Расчет потенциала и силы тока полученного пика на вольтамперометрической кривой неизвестного элемента.
3. Расчет потенциала и силы тока полученного пика на вольтамперометрической кривой неизвестного элемента с добавкой.
4. Определить концентрации образцов согласно методике.

В лабораторной работе используют методику : «Определение урана в биологических объектах». Св-во № 08-47/085.

Параметры методики приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5.

Параметры методики определения урана

№	Этапы	Время выполнения этапа, с	Потенциал	Состояние исполнительных устройств	
				УФ	ГАЗ
1	Подготовка раствора	180 с.	–1,2 В	Вкл.	Вкл.
2	Очистка электрода	15 с.	–1,2 В		Вкл.
3	Накопление	200 с.	–0,2В		
4	Успокоение	10 с.	–0,4В		
5	Развертка	80 мВ/с	–1,2В		
6	Диапазон поиска пиков		–0,9±0,07В		

Этап 1. Снятие вольтамперометрической кривой фонового электролита

В кварцевый стаканчик помещают 8–9 мл 0,01 М КСl. Стакан ставят в электрохимическую ячейку и опускают в него электроды. Открывают программу «Анализатор СТА» выбирают методику: «Определение урана в биологических объектах». далее во вкладке «ФОН» нажимают кнопку «Пуск» и проводят измерение фона. После окончания снятия кривой фона в разделе «Результаты» отображаются результаты эксперимента.

Этап 2. Расчет потенциала и силы тока полученного пика на вольтамперометрической кривой неизвестного элемента.

В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по 1 мл. неизвестного раствора, содержащего оксихинолиновый комплекс уранила. Измеряют время накопления на 200 с. В разделе «ПРОБА» устанавливают параметры пробы:

- объем аликвоты [мл]:1,0;
- объем минерализата (объем исследуемого раствора)[мл]:1,0.

Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы путем нажатия во вкладке «ПРОБА» кнопки «Пуск».

После регистрации исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае регистрацию повторяют.

Обрабатывают полученные вольтамперограммы.

Этап 3. Расчет потенциала и силы тока полученного пика на вольтамперометрической кривой известного элемента с добавкой.

В разделе «ДОБАВКА» устанавливают параметры добавки аттестованной смеси: C_U 1 мг/л, $V_{доб}$ = 1 мл. Вносят в каждую ячейку по 1 мл приготовленного раствора урана с известной концентрацией 1 мг/л и в разделе «ДОБАВКА» запускают регистрацию вольтамперограмм пробы с добавкой.

Этап 4. Определение концентрации образцов

Выполняют команду «Расчет». Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25% (например, 0,022 мг/л – полученная, 0,040 мг/л – введенная), проверку РПЭ повторяют с новым фоновым раствором.

Расчетная часть

Для определяемого элемента рассчитывают среднее из трех-четырех значений аналитических сигналов, полученных при регистра-

ции вольтамперограммы пробы.

Расчет производят как для вольтамперных кривых при регистрации анализируемой пробы, так и для анализируемой пробы с добавкой исследуемого элемента.

Массовую концентрацию X_1 , $мг/кг$ или $мг/л$, исследуемого элемента в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{I_1 \times C_{доб} \times V_{доб} \times V_{мин}}{(I_2 - I_1) V_{ал}} \quad (3.113)$$

где $C_{доб}$ – массовая концентрация исследуемого элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе, $мг/дм^3$;

$V_{доб}$ – объем добавки исследуемого элемента, $мл$;

I_1 – максимальный ток исследуемого элемента на вольтамперограмме анализируемой пробы, A ;

I_2 – максимальный ток исследуемого элемента на вольтамперограмме пробы с добавкой исследуемого элемента, A ;

$V_{мин}$ – объем минерализата, $мл$;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, $мл$;

m – навеска или объем пробы, взятой для анализа, $г$ или $мл$.

Таким образом получен результат анализа первой параллельной анализируемой пробы – X_1 .

Аналогичные вычисления проводят для второй параллельной анализируемой пробы. Получают значение X_2 .

Рассчитывают результат для холостой пробы ($X_{хол}$) по формуле (1), где значения I_1 , I_2 , $C_{доб}$, $V_{доб}$ относятся к измерению холостой пробы $V_{мин} = V_{ал}$, а m равна навеске (объему) пробы.

Рассчитывают значение массовой концентрации исследуемого элемента с учетом холостой пробы:

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2} - X_{хол} \quad (3.114)$$

При удовлетворительной сходимости результатов, X принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу.

Результат количественного химического анализа представляют в виде:

– X , ($мг/кг$ или $мг/л$), характеристика относительной погрешности (σ , %), $P = 0,95$, или

– $(X \pm \Delta)$, ($мг/кг$ или $мг/л$), $P = 0,95$,

где $\Delta = 0,01 \sigma X$, $мг/кг$ или $мг/дм^3$, где $\sigma = 40$ % отн.

Значение массовой концентрации элемента в пробе (X) и абсолютной погрешности (Δ) должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

Список литературы

1. Основы аналитической химии: учебник в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М.: Академия, 2012. – Т. 2. – 2012. – 409 с.
2. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. – М.: Мир Бином, 2003. – 592 с.
3. Электроаналитические методы: теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. – 2006. – 326 с.: ил. – (Методы в химии)
4. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. – 496 с.
5. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч.1. – С.-Пб.: АНО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
6. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург Физико-химические основы электрохимии: Учебник / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург-Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
7. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П.Семченко; под ред. А.Г.Стромберга; 5-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2003. – 527 с.
8. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. /Под ред. К.С. Краснова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1995.– 319 с.
9. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. Учебник для вузов./ Под ред.О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
10. Физико-химические методы анализа: учебно-методический комплекс: в 3 т.: Т.2. / В.В. Кузнецов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 148 с.
11. Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
12. Г. Хенце. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце; пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 284 с. : ил. – (Методы в химии).
13. Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова. Инверсионная вольтамперометрия. / Под ред. Б Я. Каплана. – М.: Мир, 1980. – 278 с.

14. Сонгина, О. А. Амперометрическое титрование / О.А. Сонгина, В. А. Захаров. – М.: Химия, 1979. – 304 с
15. Агасян П. К., Хамракулов Т. К. Кулонометрический метод анализа. – М.: Химия, 1984. – 168 с., ил. (Методы аналитической химии).
16. Еникеев Р. Ш., Хан С.И., Козловский М.Т. Электрохимическое поведение урана на ртутном электроде в водных растворах // Успехи химии, т. XLII, вып. 1, 1973. – С. 26 – 38.
17. Трубачев, А. В. Методика вольтамперометрического определения урана (VI) в буферных минерально-органических средах [Текст] / А. В. Трубачев, Е. А. Суханов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – С. 9-11.
18. Трубачёв А. В., Суханов Е. А. Вольтамперометрическое поведение ионов уранила в кислых водно-органических растворах // Аналитика и контроль. 2007. – Т. 11. – № 4. – С. 242 – 249.
19. Э.А. Захарова, О.Г. Филичкина, Н.П. Пикула, Г.Б. Слепченко. Определение урана в биообъектах методом адсорбционной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2002. – № 11. – С. 3-7.
20. Аналитическая химия урана / Под ред. Д.И. Рябчикова, М.М. Сенявина. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 431с.
21. М.С. Милюкова, Н.И. Гусев, И.Г. Сентюрин, И.С. Складенко. Аналитическая химия плутония. – М.: Наука, 1965. – 454с.
22. Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 296 с.

Учебное издание

ЖЕРИН Иван Игнатьевич
АМЕЛИНА Галина Николаевна
СТРАШКО Александр Николаевич
ВОРОШИЛОВ Федор Анатольевич

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Часть 2

Учебное пособие

Научный редактор *доктор ... наук,*
профессор И.О. Фамилия
Редактор *И.О. Фамилия*
Компьютерная верстка *И.О. Фамилия*
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати 00.00.2015. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru