

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АНОДНЫХ ЗУБЦОВ УРАНА В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Э. К. СПИРИН, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

На основании ряда исследований [1] нами была предпринята попытка получения анодных зубцов урана в методе АПН путем проведения предварительного электролиза при высокой плотности тока и изучения влияния различных факторов на анодный зубец урана.

Для выделения урана в амальгаму необходимо иметь достаточный отрицательный потенциал. Но этот потенциал находится в области выделения водорода из 2 н H_2SO_4 , использованной нами в качестве фона. Поэтому для его достижения требуется достичь определенной плотности тока выделения водорода. По техническим причинам в области выделения водорода не удается получить устойчивого и надежного значения потенциала электролиза. В связи с этим практически более удобно характеризовать условия электролиза в данном случае величиной плотности тока выделения водорода (мы имеем в виду среднюю плотность тока по всей поверхности электрода).

В качестве катода использовались выдавленная ртутная капля [2] и ртутный пленочный электрод [3], поверхности которых были одинаковы и составляли $0,01 \text{ см}^2$. Электродом сравнения (анодом) служил выносной двухнормальный сульфатный электрод, потенциал которого точно измерялся относительно насыщенного каломельного. Рабочий объем раствора составлял 10 мл, предварительное накопление проводилось в течение (10—300) минут при непрерывном перемешивании раствора пропеллерной мешалкой.

В результате последующего анодного растворения образовавшейся амальгамы были получены анодные зубцы урана (потенциал пика около $-1,42$ в относительно нас. к. э.).

Ниже рассмотрены факторы, влияющие на глубину анодного зубца.

Плотность тока электролиза. Изменение плотности тока на катоде достигается изменением напряжения питающего тока при постоянном сопротивлении ячейки. Анодный зубец урана достигает максимальной величины при плотности тока на катоде $(5,8—6,3) \text{ а/см}^2$. В этом интервале глубина зубца практически не зависит от плотности тока. При плотности тока ниже $4,7 \text{ а/см}^2$ зубец урана исчезает. Повышение плотности тока выше значения $6,3 \text{ а/см}^2$ влечет за собой снижение глубины зубца (рис. 1), что вызвано повышением интенсивности выделения водорода, пузырьки которого экранируют катод.

Время электролиза. Зависимость глубины анодного зубца урана от времени имеет вид кривой, изображенной на рис. 2. Причиной отклонения от прямой является истощение раствора [4].

Условием истощения является выполнение неравенства $b \geq 0,1$, где

$$b = \frac{K_1}{zF} S \frac{\tau}{v}, \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{q}{SC\tau} \quad (2)$$

(K_1 — константа электролиза, а. см/г-ион; z — число электронов, участвующих в анодной реакции; F — число Фарадея, кулон; S — поверх-

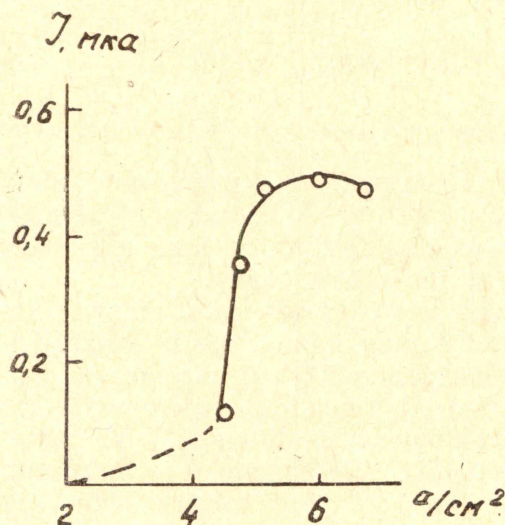


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца урана от плотности тока электролиза (фон — $1,8N$ H_2SO_4 ; $\tau_0 = 10$ мин; $t = 20^\circ C$; $C = 0,5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; пленочный электрод).

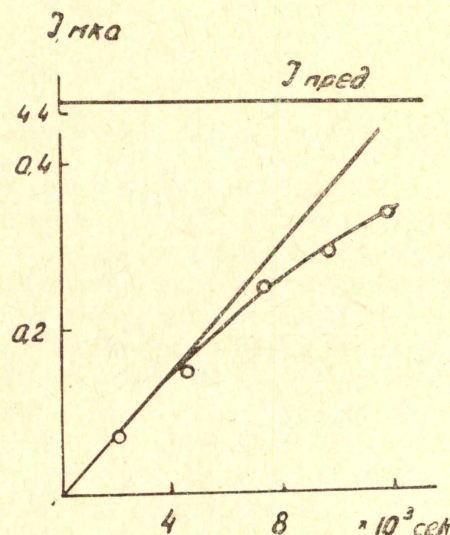


Рис. 2. Зависимость глубины анодного зубца урана от времени электролиза ($C = 1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л; $2N$ серная кислота; $t = 19^\circ C$; пленочный электрод).

ность электрода, cm^2 ; τ — время электролиза, сек; v — объем анализируемого раствора, cm^3 ; q — площадь под анодным зубцом, кулон) Значение q , определенное методом взвешивания, оказалось равным $1,2 \cdot 10^{-6}$ кулон.

Подставляя значения остальных величин, входящих в уравнение (2), получаем

$$K_1 = 2 \cdot 10^4 \text{ а. см/г-ион.}$$

При данном значении константы электролиза и времени предварительного накопления $6 \cdot 10^3$ сек. имеем

$$b = 0,1,$$

т. е. в анализируемом растворе наступает истощение.

В условиях истощения раствора увеличение времени электролиза зачастую не будет давать сколько-нибудь значительного эффекта увеличения глубины анодного зубца.

Действительно, предельная глубина анодного зубца ($I_{пред}$) определяется не временем накопления, а количеством микропримеси (cv), содержащейся в объеме v анализируемого раствора.

Тогда

$$q_{\text{пред.}} = zFcv \quad (3)$$

и

$$I_{\text{пред.}} = q_{\text{пред.}} \frac{I}{q}, \quad (4)$$

где I — глубина зубца, а q — площадь под ним при любом значении τ , поскольку нас интересуют не абсолютные значения I и q , а их отношение.

Для рассмотренного выше случая имеем

$$I_{\text{пред.}} = 4,5 \text{ мкА.}$$

Концентрация урана и форма электрода. Предварительно были выявлены значения минимальных концентраций урана, поддающихся определению на ртутном пленочном электроде и выдавленной ртутной капле при заданной чувствительности токорегистрирующего прибора ($4 \cdot 10^{-8}$ а/мм) и относительной погрешности определения не более 30%. Они оказались равными соответственно $1,1 \cdot 10^{-8}$ и $7 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л.

В исследуемом интервале концентраций увеличение глубины анодного зубца урана оказалось прямо пропорциональным изменению концентрации урана в растворе (рис. 3).

Температура электролиза. Для получения воспроизводимых результатов необходимо строго выдерживать температуру электролиза, так как коэффициенты диффузии металлов в растворе и кинематическая вязкость зависят от температуры.

В интервале 10—90°C в исследуемом промежутке концентраций температурный градиент анодного зубца урана составляет 1,8% на 1°C. Как следует из рис. 4, увеличение температуры от 10 до 90°C

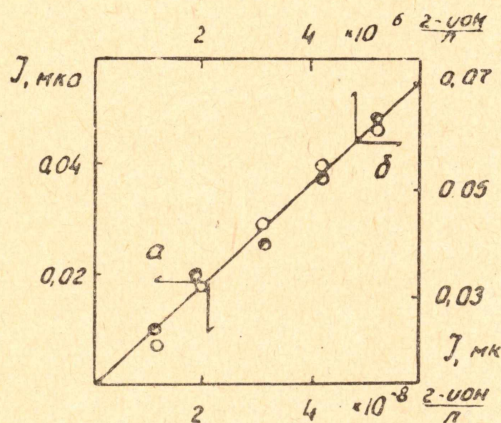


Рис. 3. Зависимость глубины анодного зубца урана от концентрации урана в растворе (2*N* серная кислота, $\tau_э = 10$ мин; $T = 23^\circ\text{C}$): а) пленочный электрод — $\circ$, б) ртутная капля — $\bullet$.

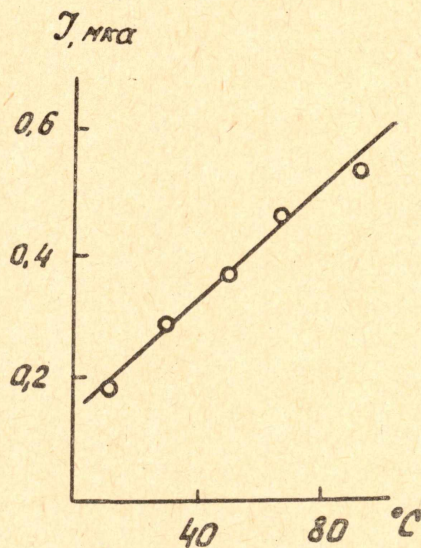


Рис. 4. Влияние температуры на анодный зубец урана ($C = 2,5 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л; $\tau_э = 10$ мин; 26*N* серная кислота; пленочный электрод).

влечет за собой повышение глубины зубца в три раза. Соответственно увеличивается чувствительность определения.

Выводы

1. Установлено, что уран дает анодные зубцы в методе АПН при проведении предварительного электролиза при высокой плотности тока на катоде (около 6 а/см²).

2. Исследовано влияние плотности тока, времени электролиза, концентрации урана и формы электрода на глубину анодного зубца урана.

3. Установлено, что при изученных условиях минимально определяемая концентрация урана в растворе составляет около 0,002 мкг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Groves, A. S. Russel. I. Chem. Soc., 2805, 1931.
 2. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Зав. лаб., 30, № 4, 1964.
 3. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Сб. «Методы анализа хим. реакт. и препаратов», изд. ИРЕА, вып. 5—6, 29, 1963.
 4. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, 5, 76, 1962.
-