На правах рукописи

АЛЕКСАНДРОВА ТАТЬЯНА ПАВЛОВНА

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ТВЕРДЫХ ОБНОВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРОДАХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2000

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Клетеник Ю.Б.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Бек Р.Ю.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Мамаев А.И.
кандидат химических наук
Назаров Б.Ф.

Ведущая организация: Институт неорганической химии СО РАН (г.Новосибирск)

Защита состоится 24 мая 2000 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета К 063.80.09 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр.Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 18 апреля 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из перспективных методов определения различных элементов является вольтамперометрия с твердыми индикаторными электродами. Однако при применении твердых электродов возникает проблема формирования их поверхности с заданными и воспроизводимыми свойствами. Несмотря на большой опыт применения различных способов регенерации электродов эта проблема остается важной и актуальной. Особое значение эта проблема приобретает при работе на электроактивных электродах, когда образование осадка связано с окислением материала электрода, как в случае определения галогенид-ионов на серебряном электроде.

Необходимость определения галогенид-ионов возникает при анализе различных веществ, технологических растворов, природных, питьевых и сточных вод. Контроль содержания галогенид-ионов требуется на разных уровнях - от макроконцентраций до 10^{-7} % в особо чистой воде. Исследованиям в указанных выше направлениях посвящена настоящая работа.

Диссертационная работа является частью исследований, проводимых в лаборатории электрохимии Института химии твердого тела и механохимии СО РАН по теме № 01.9.80005894 "Электрохимические процессы на границе раздела "твердое тело - электролит" и гранта РФФИ № 97-03-33523а "Электромиграционные эффекты в инверсионно-вольтамперометрическом анализе".

Цель работы. Исследование и разработка метода регенерации индикаторных электродов срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины. Разработка метода контроля качества регенерации твердых электродов.

Расширение на этой основе возможностей электроанализа путем привлечения широкого круга материалов для изготовления индикаторных электродов.

Исследование поведения галогенид-ионов на твердых электродах, обновляемых срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины, с целью создания экспрессных методик прямого и инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения их в различных объектах.

Научная новизна. Разработан способ контролируемого обновления индикаторного электрода (графит, платина, золото, серебро) срезанием слоя субмикронной толщины резцом из гексанита, позволяющий получать воспроизводимую по величине и свойствам рабочую поверхность электрода.

Предложен метод контроля степени обновления рабочей поверхности электрода по величине остаточного инверсионного пика после среза заданной толщины.

Показано, что обновление серебряного электрода срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины позволяет использовать его для определения галогенид-ионов не только методом инверсионной, но и прямой вольтамперометрии, что ранее не использовалось.

Аналитическим сигналом в условиях прямой вольтамперометрии служит анодный пик окисления обновляемого серебряного электрода в присутствии галогенид-ионов - он обеспечивает хорошую воспроизводимость и правильность результатов в области концентраций галогенид-ионов от 10^{-4} до 10^{-1} М (S_r<0,05). Установлено, что в условиях инверсионной вольтамперометрии надежные, воспроизводимые аналитические сигналы галогенид-ионов и градуировочные графики в присутствии растворенного кислорода воздуха можно получать в области концентраций 10^{-3} –10^{-6} М(S_r<0,10).

Впервые экспериментальным путем посредством сочетания методов инверсионной вольтамперометрии и кварцевой микрогравиметрии подтверждено предположение, что в процессе электронакопления галогенидов серебра на серебряном электроде с увеличением потенциала происходит резкий рост скорости растворения серебра с переходом его катионов в раствор; при этом количество накапливаемого галогенида серебра на поверхности электрода уменьшается.

Практическая ценность. Разработан датчик с твердыми индикаторными электродами, обновляемыми срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины непосредственно в анализируемом растворе, предназначенный для определения различных элементов электрохимическими методами. Оформлено свидетельство метрологической аттестации вольтамперометрического комплекса "АКВА" (выдано Новосибирским центром стандартизации, метрологии и сертификации), частью которого является датчик с твердыми обновляемыми электродами.

На этой основе разработаны экспрессные методики прямого и инверсионно-вольтамперометрического определения галогенид-ионов в растворах различного состава, которые могут быть использованы в режиме мониторинга. По воспроизводимости и правильности методики сопоставимы с объемными методами определения галогенид-ионов. Разработанные методики определения хлорид-иона в растворах гальванического производства и сточных водах, а также галогенид-ионов в природных водах внедрены на предприятиях г. Новосибирска.

Предложена методика косвенного определения тиомочевины по уменьшению инверсионного пика хлорид-иона в электролите рафинирования меди. Получено авторское свидетельство № 1556335 "Способ определения тиомочевины в присутствии хлорид-ионов". Методика внедрена в ЦЗЛ Норильского горно-металлургического комбината.

На защиту выносится

- способ обновления электродов срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины и реализующее его устройство;
- метод контроля степени обновления рабочей поверхности электрода;
- результаты исследования электрохимического поведения галогенидионов на обновляемых твердых электродах в условиях их определения прямым и инверсионно-

вольтамперометрическим методами;

- результаты исследования процесса электронакопления галогенид-ионов на серебряном электроде методом кварцевой микрогравиметрии;
- методики определения галогенид-ионов в различных объектах.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на IX Всесоюзном совещании по полярографии (г.Усть-Каменогорск, 1987), III региональной конференции "Аналитика Сибири-90" (г. Иркутск,), Всесоюзном совещании "Методы и приборы для экологических исследований" (г. Иркутск, 1990), VIII Всесоюзном совещании "Совершенствование технологии гальванических покрытий" (г. Киров, 1991), Международной конференции "Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды" (г. Томск, 1995), 7-ой Европейской конференции по электроанализу "ESEAC-98" (г. Коимбра, Португалия, 1998), 2-ой Российско-Корейской международной конференции "KORUS-99" (г. Новосибирск, 1999).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 8 статей в отечественных журналах и одно авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 186 страницах, включая 56 рисунков и 20 таблиц, список литературы из 135 наименований, 5 страниц приложений.

В первой главе проанализированы литературные сведения по способам регенерации твердых индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе, рассмотрены варианты прямого и инверсионного вольтамперометри-ческого определения галогенид-ионов на твердых электродах из разных материалов. Во второй главе описана аппаратура и методика проведения экспериментальных исследований. Третья глава посвящена разработке способа регенерации твердых индикаторных электродов срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины. Исследована зависимость степени регенерации поверхности электрода от толщины срезаемого слоя. В четвертой главе исследованы и сопоставлены возможности прямой вольтамперометрии хлорид-, бромид- и иодид-ионов на электродах из серебра, платины, золота и графита. В пятой главе приведены экспериментальные данные по изучению поведения хлорид-, бромид- и иодид-ионов на серебряном электроде методом ИВА. Методом кварцевой микрогравиметрии исследованы процессы образования осадков галогенидов серебра при разных потенциалах электронакопления и их последующего растворения. В шестой главе приведены данные по изучению возможности использования твердых электродов (из 12 различных материалов) для определения фторид-ионов. Седьмая глава посвящена использованию полученных экспериментальных закономерностей в аналитической практике.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аппаратура и методика эксперимента

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе РА-2 по трехэлектродной схеме. В качестве индикаторных использовались серебряный (AgЭ), платиновый (PtЭ), золотой (AuЭ) и графитовый (ГЭ) электроды, которые представляли собой стержни из отвержденной эпоксидной смолы с заключенной в них металлической проволокой диаметром 0,5 мм или графитовой композицией диаметром 2 мм. Электродами сравнения служили насыщенный каломельный или меркурсульфатный электроды. Вспомогательный - графитовый электрод. Обновление электрода осуществляли срезанием тонкого поверхностного слоя перед каждым измерением непосредственно в анализируемом растворе с помощью специального гексанитового резца. Перемешивание раствора в период накопления в режиме инверсионной вольтамперометрии проводили потоком воздуха, направленным снизу на рабочую поверхность электрода. Особенность такого способа перемешивания заключается в том, что скорость накопления осадка на электроде в широком интервале скоростей потока газа не зависит от этого параметра, что исключает необходимость точного его регулирования и тем самым упрощает методику эксперимента.

Микрогравиметрические исследования проводили на установке, включающей кварцевые микровесы и автоматизированный вольтамперометрический комплекс, созданные в ИХХТМ СО РАН. Кварцевый резонатор представлял собой тонкую пластинку монокристалла кварца (срез АТ, резонансная частота 4005 кГц), на каждую сторону которой напыляли серебро или золото в форме круга площадью 0,5 см^2 и токоподвод.

Фоновые растворы и растворы галогенид-ионов готовили из реактивов марки ос.ч и хч.

Разработка методов регенерации индикаторных электродов с срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины и контроля качества регенерации

Решение многочисленных задач электроаналитической химии сталкивается с проблемой регенерации поверхности индикаторного электрода. Предлагаемые в литературе способы регенерации часто пригодны лишь для определенного типа электродов или анализируемых растворов. В большинстве случаев они длительны, трудоемки, не гарантируют идентичность и сохранение исходных свойств электрода. Для серийных анализов желательно, чтобы способ регенерации был простым, экспрессным, универсальным, легко поддавался автоматизации и сопровождался минимальным расходом электрода. Этим требованиям в наибольшей степени отвечает способ регенерации электрода срезанием тонкого поверхностного слоя и реализующее его устройство, обеспечивающее удаление поверхностного слоя электрода толщиной 5 мкм с помощью гексанитового резца. Сравнительно большая толщина срезаемого слоя ограничивает его возможности.

Попытки уменьшить толщину среза лишь за счет уменьшения величины подачи электрода не дали удовлетворительных результатов. Подача электрода на каждый срез менее 2 мкм (при прежней конструкции датчика) не обеспечивает стабильной воспроизводимости толщины срезаемого слоя. Срезание становится неравномерным.

Возможность получения надежных срезов субмикронной толщины появляется при изменении углов заточки резца. Варьирование углов заточки резца показало, что задний угол (α, рис.1) существенной роли не играет. Единственное требование к нему заключается в том, чтобы $\alpha > 0$ (при $\alpha < 0$ обновление невозможно). Исследования показали, что величина переднего угла (β) гораздо важнее. Использование резцов с передним углом отрицательных значений позволило надежно изменять толщину срезаемого слоя от 0,1 до 10 мкм. В качестве оптимальных выбраны углы заточки резца: передний -20°, задний 20º , что обеспечивает стабильное обновление индикаторных электродов при субмикронной толщине срезов. Срезание поверхности электрода осуществляется в анализируемом растворе поворотом резца по часовой стрелке на 360° и одновременной подачей электрода. При такой конструкции узла обновления все последовательные срезы визуально (по образованию стружки и по виду поверхности под микроскопом) и по усилию резания идентичны. Между тем при малой толщине срезаемого слоя существует опасность недостаточной очистки поверхности электрода. Следовательно качество очистки желательно контролировать.

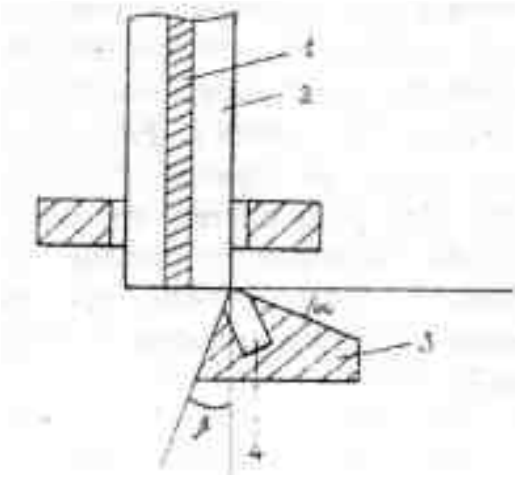

Рис.1. Схема узла механического обновления: 1 - электрод, 2 - изолирующая оболочка электрода, 3 - резец, 4 - гексанитова вставка

Для этой цели разработан метод, названный "методом остаточного инверсионного пика". Суть метода заключается в том, что в режиме обычной ИВА проводится накопление металла или другого осадка (например, галогенида серебра), затем производится срез (или серия срезов) и регистрируется инверсионный пик растворения оставшегося продукта (остаточный инверсионный пик). По величине остаточного инверсионного пика можно рассчитать долю оставшегося металла (осадка) после среза заданной толщины и оценить степень очистки поверхности электрода. Достоверность информации о степени очистки поверхности электрода связана с воспроизводимостью полученных значений остаточных

инверсионных пиков.

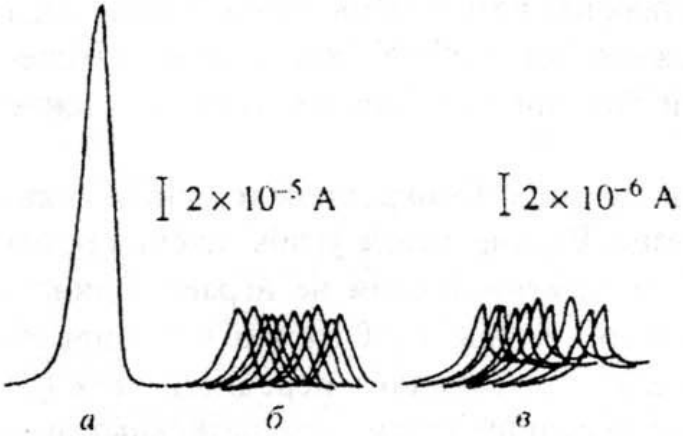

Рис.2. Инверсионные пики меди в 0,05 М H_2SO_4 на графитовом электроде: $C_{Cu(II)}$=1мг/л, $E_н$=-0,8В, $t_н$=1 мин, а) обычный, б) остаточный (h=0.2 мкм), в) остаточный (h=2мкм)

На рис.2 в качестве примера показана воспроизводимость остаточных инверсионных пиков меди на графитовом электроде. Аналогичные данные были получены в интервале толщин срезаемого слоя (h) от 0,025 мкм до 5 мкм для графитового, платинового и серебряного электродов. Воспроизводимость остаточных инверсионных пиков характеризуется значениями S_r<0,10.

Установлено, что метод остаточного инверсионного пика на твердопастовом графитовом электроде информативен в интервале h от 2 до 0,1 мкм, на металлических электродах - от 1 до 0,1 мкм. Верхний предел возможности метода определяется тем, что ток остаточного инверсионного пика должен составлять не менее 0,1 % от тока исходного инверсионного пика, получаемого в тех же условиях. Более низкий остаточный ток маскируется фоновым током. Нижний предел возможности метода обусловлен тем, что при толщине среза менее 0,1 мкм остаточный пик достигает некоторого предельного значения (~60% от исходного инверсионного пика на ГЭ и ~40% на PtЭ), выше которого он не отражает толщину среза. Для ряда систем построены графики зависимости степени обновления электрода (А%) от задаваемой толщины срезаемого слоя (рис.3).

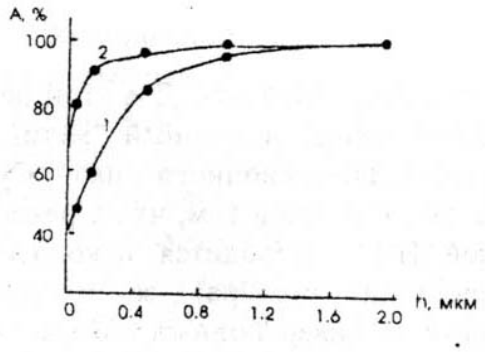

Рис.3. Зависимость степени обновления поверхности графитового (1) и платинового (2) электродов от толщины срезаемого слоя.

На рис. 4 приведена типичная картина, наблюдаемая при инверсионно-вольтамперометрическом определении кадмия на графитовом электроде с разной степенью его обновления.

В табл. 1 приведены токи пиков некоторых элементов на разных электродах с h=0,5 мкм. Эти данные сопоставлены с результатами, полученными на электродах, обновляемых срезанием с h=5 мкм и без обновления. Результаты, полученные на обновляемых электродах с разной толщиной срезаемого слоя удовлетворительно совпадают, воспроизводимость результатов на необновляемых электродах на порядок хуже.

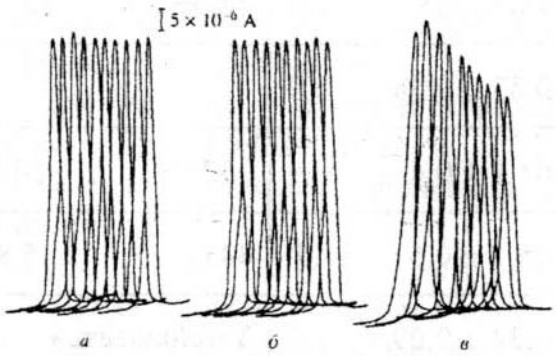

Рис.4. Инверсионные вольтамперограммы кадмия на графитовом электроде при разной толщине срезаемого слоя: $C_{Cd(II)}$= 1 мг/л, $E_н$= -1,2 В, $t_н$= 1 мин, а) h = 5 мкм, б) h = 0,5 мкм, в) без обновления.

Разработка метода остаточного инверсионного пика позволила поставить вопрос о том, какое качество регенерации требуется для получения воспроизводимых аналитических результатов. Вышеприведенные данные позволяют заключить, что для получения воспроизводимых результатов анализа полной (100% - т.е. отсутствие остаточного инверсионного пика) регенерации не требуется. Воспроизводимость результатов, полученная на электродах с субмикронным обновлением (h=0,5 мкм) и при срезе с h=5 мкм сопоставима, несмотря на то, что степень обновления графитового электрода при срезе толщиной 0,5 мкм составляет ~85%, металлических электродов - ~95%. Степень обновления этих электродов при срезе толщиной *5* мкм составляет более 99%. Следовательно для получения результатов с низким значением *S,* удаления слоя толщиной 0,5 мкм вполне достаточно.

На основании проведенных исследований в качестве оптимальной выбрана толщина срезаемого слоя 0,5 мкм. При такой толщине срезаемого слоя и длине рабочей части электрода 50 мм ресурс датчика по электроду составляет 10^5 циклов обновления-анализа.

Надежная регенерация рабочей поверхности срезанием слоя субмикронной толщины стала базой исследования широкого круга электродных материалов для определения галогенид-ионов.

Таблица 1.

Токи пиков разных элементов на электродах с разной степенью обновления (n = 10, P = 0,95)

Электрод	Элемент	С, мг/л	Толщина обновления поверхности				Без обновления поверхности	
			5 мкм		0,5 мкм			
			$(I_п \pm \delta)\cdot 10^6$	$S_r\cdot 10^2$	$(I_п \pm \delta)\cdot 10^6$	$S_r\cdot 10^2$	$(I_п \pm \delta)\cdot 10^6$	$S_r\cdot 10^2$
ГЭ	Cu	1,0	15,9 ± 0,3	2,5	16,1± 0,3	3,0	22,0± 0,4	22,7
	Cu	0,001	0,80 ± 0,04	8,3	0,83 ± 0,08	5,9	-	
	Cd	1,0	58,0 ± 0,5	1,2	61,4 ± 0,4	0,9	57± 4	10,6
	Pb	0,1	48,6 ± 0,5	1,4	45,1 ± 0,5	1,7	44±2	5,8
PtЭ	Cu	2,0	6,78 ± 0,15	3,0	6,34 ± 0,09	1,9	Уменьшается	
	Cd	1,0	18,9 ± 0,8	5,8	19,2 ± 0,6	3,8	15,9±1,9	15,7
	Hg	10,0	2,83 ± 0,06	2,8	2,66 ± 0,06	2,9	Растет	
AuЭ	As	1,0	0,573±0,005	1,6	0,537±0,003	0,9	Уменьшается	
AgЭ	Cl	35	76,2 ± 1,2	1,5	75,5 ± 1,4	1,9	48±5	15,5
	I	127	103,7± 0,7	0,9	103,6 ± 0,3	0,4	94±5	7,8
ГЭ	Cu*	130	27,1 ± 0,2	1,5	27,1 ± 0,1	0,4	28,0±0,5	2,2
AgЭ	Cl*	180	2,50 ± 0,01	0,6	2,54 ± 0,02	1,0	2,0±0,2	20,4
	Cl*	3550	106,8 ± 1,1	1,4	106,8 ± 1,1	1,3	Уменьшается	
	I *	1270	102,1 ± 0,4	0,5	102,9 ± 0,4	0,6	Уменьшается	

Примечание: * - метод прямой вольтамперометрии, остальные - метод инверсионной вольтамперометрии.

. Твердые обновляемые электроды в прямой вольтамперометрии галогенид-ионов

Поведение галогенид-ионов в условиях их прямого вольтамперометрического определения исследовали на графитовом, платиновом , золотом и серебряном электродах в 0,05 М H_2SO_4 и 0,1 М растворах K_2SO_4, $NaNO_3$, HCl_4, $NaC10_4$, CH_3COONa, NaOH.

Аналитическими сигналами (АС) на платиновом и графитовом электродах служат пики анодного окисления галогенид-ионов. Потенциал пика (E_n) окисления Cl^- на платиновом электроде в исследованных фоновых растворах лежит в области 1,24-1,28 В. На графитовом электроде сигнал, отвечающий окислению Cl^-, в перечисленных фоновых растворах, содержащих 10^{-3}-10^{-1} М хлорид-ионов, не обнаружен.

Бромид-ионы на обоих электродах окисляются с проявлением пиков с E_n в области 0,91-0,94 В.

Характер окисления иодид-ионов более сложный. Окисление протекает по схеме:

$$I^- \rightarrow I^0 \rightarrow IO^- \rightarrow IO^-_3 \rightarrow IO^-_4$$

На платиновом электроде в кислых растворах наблюдаются три пика с E_n 0,47; 0,97; 1,06 В; в нейтральных - четыре пика с E_n 0,47; 0,79; 0,92; 1,03В. Исследования показали, что аналитическим является пик с потенциалом 0,47В. В щелочном растворе окислению I^- соответствует один пик (E_n=0,37 В).

На графитовом электроде окисление I^- протекает в две стадии: в кислых и нейтральных растворах потенциалы пиков равны 0,45 и 0,96 В, в щелочном -0,37 и 0,83 В.

Анодная поляризация золотого и серебряного электродов в растворах, содержащих галогенид-ионы, приводит к их растворению с образованием галогенидных комплексов Au(I) и Au(Ш) и малорастворимого осадка галогенида серебра соответственно.

Установлено, что вольтамперограммы Cl^-, Br^-, и I^- на золотом электроде имеют более сложную форму, чем на других исследованных электродах. Кроме того, высота и форма этих сигналов зависит от концентрации галогенид-ионов в растворе и от природы фонового электролита. В связи с этим применение золота для определения галогенид-ионов представляется неперспективным.

Аналитические сигналы Cl^-, Br^-, I^- на серебряном электроде во всех исследованных фоновых растворах имеют форму пиков с потенциалами 0,22; 0,08 и -0,15 В соответственно.

На платиновом, графитовом и серебряном электродах исследовали: зависимость величин аналитических сигналов (АС) галогенид-ионов от их концентрации в растворе; воспроизводимость АС; влияние на АС природы фонового электролита, наиболее распространенных анионов, температуры раствора; избирательность определения одного галогенид-иона в присутствии других.

В табл.2,3 приведены интервалы определяемых концентраций галогенид-ионов и допустимые соотношения их при совместном присутствии на электродах из серебра, платины, графита.

Воспроизводимость величин АС, полученных на исследованных твердых электродах, в 0,05 М H_2S0_4(n=10, P=0,95), содержащих 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} М KI, KBr, NaCl характеризуется значениями S_r 0,05; 0,03; 0,02; 0,01 соответственно.

Таблица 2

Потенциалы пиков ($E_п$) и интервалы определяемых концентраций (Δc) галогенид-ионов в 0,05 М H_2SO_4 на разных электродах

Галогенид-ион	AgЭ		PtЭ		ГЭ	
	$E_п$,В	Δc, М	$E_п$,В	Δc, М	$E_п$,В	Δc, М
Cl^-	0,22	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$	1,28	$5\cdot10^{-3}$ – $1\cdot10^{-1}$	-	-
Br^-	0.08	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$	0,92	$2\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$	0,92	$4\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$
I^-	-0,15	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$	0,48	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$	0,45	$1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-1}$

Таблица 3

Концентрации определения одного галогенид-иона при их совместном присутствии

Определяемый ион, 10^{-3} М	AgЭ			PtЭ			ГЭ		
	Сопутствующие галогенид-ионы, М								
	Cl^-	Br^-	I^-	Cl^-	Br^-	I^-	Cl^-	Br^-	I^-
Cl^-	-	$<10^{-3}$	1	-	$<<10^{-3}$	$<<10^{-3}$	-	-	-
Br^-	10^{-3}	-	$<<10^{-3}$	1	-	$<<10^{-3}$	1	-	$<<10^{-3}$
I^-	1	10^{-1}	-	1	10^{-1}	-	1	10^{-1}	-

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что наиболее перспективным для определения галогенид-ионов является серебряный электрод. Выбор серебряного электрода предпочтителен также из-за возможности использования его для определения галогенид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии.

Графитовый и платиновый электроды имеют преимущество перед серебряным только при определении бромид-ионов в присутствии больших количеств хлорид-иона.

Исследована возможность использования электродов из титана, тантала, алюминия, олова, железа, никеля, кобальта, свинца, циркония, гафния, марганца, хрома для определения фторид-ионов. В качестве фоновых использовали 0,1 М растворы H_2SO_4, K_2SO_4, $NaNO_3$, $HClO_4$, $NaClO_4$, NaOH.

Отклик на содержание фторид-ионов в растворе получен на никелевом, циркониевом и алюминиевом электродах. Установлено, что на никелевом электроде АС имеет форму пика (E_n=1,0 В). Содержание фторид-иона на алюминиевом и циркониевом электродах определяется по величине предельного тока электрохимической реакции. Установленный интервал определяемых концентраций фторид-иона на никелевом электроде составляет 10^{-3} – 10^{-2} М, на алюминиевом и циркониевом электродах – 10^{-5} –10^{-1} М (S_r<0,10).

Исследования в области инверсионной вольтамперометрии галогенид-ионов на обновляемом серебряном электроде

Поведение галогенид-ионов в условиях их инверсионно-вольтамперометрического определения исследовали на серебряном электроде в 0,05 М H_2SO_4 и 0,1 М растворах K_2SO_4, $NaNO_3$, $HClO_4$, $NaClO_4$, CH_3COONa.

Для выбора оптимальных условий определения галогенид-ионов методом ИВА изучили зависимости величин тока пика (I_n) Cl^-, Br^-, I^- от наиболее значимых параметров процесса концентрирования.

Зависимости тока пика от потенциала электронакопления ($E_н$) для Cl^-, Br^- и I^- во всех изученных фоновых растворах проходят через максимум (рис.5).

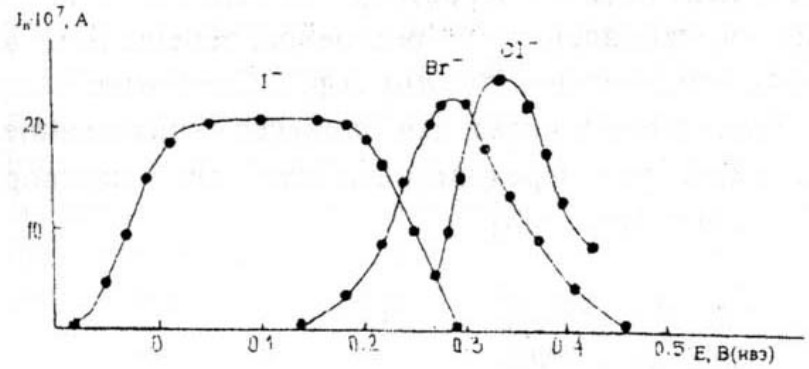

Рис.5. Зависимость I_n галогенид-ионов от $E_н$. Фон 0,05 М H_2SO_4, $C_{г.}$= 10^{-5} М, $t_н$= 1 мин.

Согласно литературным данным [Райкова Н.С., Захаров М.С.//Журнал аналит. химии.-1988.-Т.43.-N 4.-С.666-762] спад тока после максимума объясняется тем, что с ростом потенциала возрастает скорость растворения серебра, и произведение растворимости галогенида серебра достигается на некотором расстоянии от поверхности электрода.

Имеющиеся в литературе сведения по характеру этих зависимостей противоречивы. Для прояснения этого вопроса, исследовали процессы образования и растворения осадка AgCl на серебряном электроде одновременно in situ двумя методами; ИВА и кварцевой микрогравиметрией, позволяющей фиксировать изменение веса электрода на уровне нанограмм. Рабочим электродом для обоих методов служил кварцевый резонатор, представляющий собой тонкую пластину монокристалла кварца, на обе стороны которой напылено серебро в форме круга. В качестве объекта исследования выбран Cl^-, поскольку в этом случае предполагаемая роль процесса растворения серебра особенно велика.

Исследования показали, что изменение массы электрода (Δm) фиксируется кварцевыми микровесами при $E_н$> 0,19 В. Δm растет до $E_н$= 0,26 В, затем начинает медленно падать, а при $E_н$> 0,32 В начинает уменьшаться вес электрода. При этом в зависимости от $E_н$ в процессе эксперимента наблюдается качественно разная картина. В процессе анодного накопления при E_n<0,30 В кварцевые весы фиксируют сначала быстрый, а затем затухающий рост массы электрода с течением времени. Этот результат на I-t кривых отражается как "всплеск" тока при включении заданного потенциала с последующим его падением. По завершении накопления включается катодная развертка потенциала: кварцевые весы фиксируют резкое уменьшение веса электрода, а на катодных вольтамперограммах фиксируется инверсионный пик растворения осадка AgCl. При $E_н$>0,32 В после включения потенциала накопления наблюдается сначала быстрое увеличение веса осадка, затем его монотонное уменьшение, причем масса электрода после процесса накопления оказывается меньше начального значения. Это говорит о том, что наряду с образованием AgCl на электроде начинается процесс перехода Ag+ в раствор. На катодной инверсионной кривой появляется пик восстановления ионов серебра, перешедших в приэлектродный слой в процессе анодного накопления AgCl. Следовательно, в изменение массы электрода (Δm) вносят вклад два процесса: образование осадка AgCl (Δm_1) и растворение серебра с переходом его катионов в раствор (Δm_2)> т.е.

$$\Delta m = \Delta m_1 - \Delta m_2$$

Решение системы уравнений

$$Q_{нак}+Q_к= \Delta m_1/q_1+ \Delta m_2/q_2 \qquad (1)$$

$$\Delta m = \Delta m_1 - \Delta m_2$$

где q_1 и q_2 - электрохимические эквиваленты ионов хлора и серебра,

$Q_{нак}$ -количество электричества, протекшее в анодном процессе.

$Q_к$ - количество электричества соответствующее восстановлению кислорода.

позволяет рассчитать величины Δm_1 т.е. привес осадка серебра, и Δm_2 - количество серебра, перешедшего в раствор. Эти данные приведены на рис. 6 и показывают, что при E>0,3 В резко увеличивается скорость растворения серебра с переходом его ионов в раствор, тогда как количество образующегося

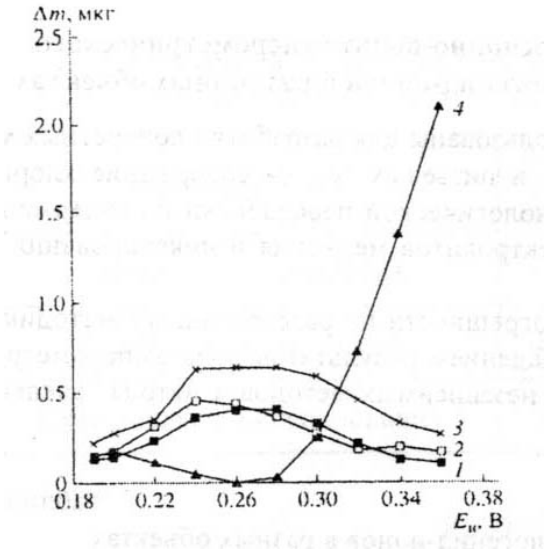

Рис.6. Экспериментальные (катодный процесс) - 1,2 и расчетные (по анодному процессу) - 3,4 зависимости Δm_1, и Δm_2 от $E_н$: 1 -микрогравиметрический метод, 2 - инверсионная вольтамперометрия, 3,4 - расчет по системе уравнений (1).

осадка AgCl уменьшается. Из рис. 6 видно, что зависимости $\Delta m = f(E_H)$, полученные расчетным и экспериментальным путем, носят аналогичный характер. Превышение рассчитанных значений Δm_1 над экспериментальными связано с неполным удалением накопленного осадка AgCl. Таким образом, проведенные исследования подтверждают известное объяснение спада тока на кривых зависимостей $I_n=f(E_H)$ переходом ионов серебра в раствор и образованием галогенидов серебра на некотором расстоянии от поверхности электрода.

Интервал определяемых концентраций Cl^-, Br^- на обновляемом серебряном электроде составляет от 10^{-6} до 10^{-3} М, I^- от 10^{-7} до 10^{-3}. Предел обнаружения хлорид-ионов - $1\cdot10^{-7}$ М, бромид-ионов - $5\text{-}10^{-7}$ М , иодид-ионов - $5\text{-}10^{-8}$ М ($t_н$=10мин).

Зависимости $I_n=f(t_H)$ для всех галогенид-ионов при малых временах накопления представляют собой прямые, выходящие из начала координат. С увеличением времени накопления наблюдается отклонение от линейности.

Субмикронное обновление поверхности серебряного электрода сравнили с некоторыми вариантами шлифования: тонким порошком карбида кремния на стекле, на влажной фильтровальной бумаге; наждачной бумагой разной зернистости. Полученные значения I_n галогенид-ионов при всех перечисленных способах обновления серебряного электрода соизмеримы, воспроизводимость на шлифованных электродах хуже (при $C_г$. = 10^{-5} М на шлифованных электродах S_r изменяется в пределах 0,07- 0,20, на обновляемом срезом - в пределах 0,01 - 0,05) при значительно большей затрате времени на подготовку электродов.

На основании исследований можно рекомендовать следующие условия для концентрирования галогенид-ионов: фоновый электролит - 0,05 М H_2S0_4, потенциалы накопления (отн.н.к.э.): Cl^- -0,33 В, Br^- - 0,28 В, I^-- 0,10 В, время накопления: от 30 с до 10 мин в зависимости от концентрации определяемых ионов.

Применение прямого и инверсионно-вольтамперометрического методов для определения галогенид-ионов в различных объектах

Описанные выше подходы использованы для разработки конкретных методик анализа природных, сточных и питьевых вод на содержание хлорид-иона; рассолов и продуктов их технологической переработки на содержание хлорид-, бромид- и иодид-ионов; электролитов меднения и никелирования на содержание хлорид-иона.

Отсутствие систематической погрешности по разработанным методикам доказано удовлетворительным совпадением результатов вольтамперометрических определений с результатами независимых методов и метода "введено-найдено" (табл 4,5).

Таблица 4

Результаты определения галогенид-ионов в разных объектах
(n = 5, P = 0,95)

Объект Анализа	Элемент	Найдено		
		Вольтамперометрия		Титриметрия
		C ± δ	S_r	C ± δ
Сток з/да ЖБИ, г.Новосибирск	Cl,мг/л	285 ± 8 128 ± 1	0,029 0,032	293 ± 2 133 ± 1
Сток мотозавода г. Ижевск	Cl,мг/л	68,5 ± 0,9 44 ± 1	0,017 0,029	68,3 ± 0,4 45,1 ± 0,3
Скважины ГОКа г. Кокчетав	Cl,мг/л	12,6 ± 0,2 3,1 ± 0,1	0,016 0,045	12,6 ± 0,1 3,01 ± 0,03
Питьевая вода г. Новосибирск	Cl,мг/л	7,8 ±0,2	0,032	7,76 ± 0,05
Рассол пл. Тыретская, скв. 6	Cl, г/л Br, г/л I, мг/л	310 ± 4 7,9 ± 0,2 7,1 ± 0,2	0,010 0,029 0,027	314,9 ± 1,1 8,06 ± 0,07 7,4 ± 0,4

Примечание: Br^- определен на PtЭ, остальные - на AgЭ.

При разработке методик определения хлорид-иона в электролите рафинирования меди установили, что величина инверсионного пика хлорид-иона уменьшается с увеличением содержания тиомочевины в растворе. Это позволило разработать методику экспрессного

Таблица 5

Проверка правильности результатов определения Cl^- (г/л) методом "введено-найдено" (n = 5, P = 0,95)

Электролит	Введено	Найдено	
	C	C ± δ	S_r
Сернокислого меднения	1,42	1,48 ± 0,08	0,047
Химического меднения	0,071	0,072 ± 0,007	0,059
Сернокислого никелирования	17,8	18,1 ± 0,3	0,019

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ обновления индикаторного электрода срезанием слоя субмикронной толщины с помощью гексанитового резца, позволяющий получать воспроизводимую по величине и свойствам рабочую поверхность электрода. Предложен принцип конструкции датчика, реализующий этот способ, заключающийся в сочетании жесткой подачи электрода на каждый срез с определенными углами заточки резца. Сопоставлены некоторые варианты механической очистки поверхности серебряного электрода при определении галогенид-ионов. Показано преимущество способа обновления срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины.

2. Разработан метод остаточного инверсионного пика, позволяющий контролировать степень обновления рабочей поверхности электрода при срезах субмикронной толщины.

3. Исследованы возможности прямого вольтамперометрического определения галогенид-ионов на электродах из серебра, платины, золота и графита, обновляемых срезанием тонкого поверхностного слоя перед каждым определением. Установлено, что обновление серебряного электрода обеспечивает хорошую воспроизводимость (S_r<0,05) и правильность аналитического сигнала галогенид-ионов в интервале концентраций 10^{-4} –10^{-1} М. Графитовый и платиновый электроды имеют преимущество перед серебряным электродом только при определении бромид-иона на фоне больших концентраций хлорид-иона. Золотой электрод неперспективен для определения галогенид-ионов.

4. Методами инверсионной вольтамперометрии и кварцевой микрогравиметрии исследованы процессы электронакопления и электрорастворения галогенид-ионов на серебряном электроде.

Установлено, что с увеличением потенциала накопления увеличивается скорость растворения серебра с переходом его ионов в раствор, количество, образующегося на электроде осадка галогенида серебра, при этом уменьшается.

5. Показано, что обновление серебряного электрода срезанием поверхностного слоя субмикронной толщины в условиях инверсионной вольтамперометрии позволяет получать надежные, воспроизводимые аналитические сигналы галогенид-ионов (S_r<0,10) в интервале концентраций 10^{-3}-10^{-7} М. Установленны пределы обнаружения: $1\cdot10^{-7}$ М - для хлорид-иона, $5\cdot10^{-7}$ М - для бромид-иона, $5\cdot10^{-8}$ М - для иодид-иона при t_H=10 мин. Выбраны оптимальные условия определения их при совместном присутствии.

6. Исследована возможность получения аналитического сигнала фторид-иона на обновляемых твердых электродах из титана, тантала, алюминия, олова, железа, никеля, кобальта, циркония, гафния, марганца, хрома. Установлена возможность определения фторид-иона на никелевом электроде в интервале концентраций от 10^{-3} до 10^{-2} М, на циркониевом и алюминиевом электродах -от 10^{-5} до 10^{-1} М(S_r<0,10).

7. Разработаны экспрессные и надежные методики определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов в природных водах; хлорид-ионов в водопроводных и сточных водах, в электролитах рафинирования меди, никелирования и меднения; в карбонате лития марки ос.ч. Разработан способ экспрессного определения тиомочевины, основанный на уменьшении инверсионного пика тока хлорид-иона в присутствии тиомочевины.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П., Деревягина И. А. Вольтамперометрия макроколичеств хлорид-иона на обновляемом серебряном электроде // Журнал аналит. химии.-1991.-Т. 46. -N3.-С. 539-545.

2. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Инверсионная вольтамперометрия хлорид-иона на обновляемом серебряном электроде //Журнал аналит. химии. -1994.-Т.49. -N6. -С.615-619.

3. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П. Субмикронная регенерация поверхности твердых индикаторных электродов. Графитовый электрод. //Журнал аналит. химии. - 1997. - Т. 52. - N 3. - С. 1-5.

4. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П. Субмикронная регенерация поверхности твердых индикаторных электродов. Металлические электроды. // Журнал аналит. химии. - 1997. - Т. 52. - N 5. - С.87-90.

5. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н. Анализ питьевой воды методом инверсионной вольтамперометрии на обновляемых твердых электродах. Опыт и совершенствование.// Химия в интересах устойчивого развития. -1997. - Т.5. - N.4. - С.401-406.

6. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Определение хлорид-иона в природных, питьевых и сточных водах на обновляемом серебряном электроде. // Зав. лаборатория. - 1997.-N. 3.-С. 7-10.

7. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Прямая вольтамперометрия галогенид-ионов на твердых обновляемых электродах. //Журнал аналит. химии. -1998.-Т.53.-N.7.-С.744-748.

8. Александрова Т.П., Овчинникова С.Н., Вайс А.А., Бек Р.Ю. Исследование процесса накопления хлорид-ионов методами микрогравиметрии и инверсионной вольтамперометрии. //Журнал аналит. химии. - 1999. - Т. 54. - N. 7.- С. 732-737.

9. Клетеник Ю.Б, Александрова Т.П., Деревягина Т.П. Вольтамперометрия галогенид-ионов на обновляемом серебряном электроде. // IX Всесоюзное совещание по полярографии: Тез.докл. - Усть-Каменогорск, 1987. - Т. 2. -С. 370-372.

10. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б., Деревягина И.А. Вольтамперометрия хлорид-ионов на обновляемом серебряном электроде. // III региональная конференция "Аналитика Сибири-90": Тез.докл. - Иркутск, 1990.- Т.2,- С. 432-433.

11. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Прямое и инверсионновольтамперометрическое определение хлорид-иона на механически обновляемом серебряном электроде в природных и сточных водах. // Всесоюзное совещание "Методы и приборы для экологических исследований": Тез.докл.-Иркутск, 1990.-С.35.

12. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Определение хлорид-ионов в электролитах гальванического производства // VIII Всесоюзное совещание "Совершенствование технологии гальванических покрытий": Тез. докл.-Киров, 1991,-С.47-48.

13. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Кирюшов В.Н., Скворцова Л.И. Электрохимический датчик с субмикронным обновлением поверхности твердых электродов в анализе объектов экологии // Международная конференция "Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды": Тез. докл.- Томск, 1995.- Т.3.- С.144.

14. А.с. N1556335 СССР. Способ определения тиомочевины в присутствии хлорид-ионов. // Ю.Б.Клетеник, Л.Х.Кравченко, Т.П. Александрова, Н.И. Сен, Г.А.Шевелеаа (СССР).- №4264259; Заявлено 16.06.87;//ДСП. 1989.

15. Tarasova V.A., Aleksandrova T.P., Skvortsova L.I., Kletenik Yu.B. Stripping voltammetry on solid indicating electrodes renewed by cutting in the analysis of natural and waste waters// 7th European Conference on ElectroAnalysis «ESEAC98», Coimbra, Portugal, 24-28 May 1998. -P. 98.

16. Aleksandrova T.P., Ovchmnikova S.N., Weiss A.A., Beck R.Yu. Studies of halide ion accumilation on silver electrode by means of quartz microgravimetry and stripping voltammetry //The Third Russian-Korean International Simposium on Science and Technology «KORUS-99», Novosibirsk, 22-25 June 1999. -V.2.-P. 624.

17. Skvortsova L.I., Tarasova V.A., Aleksandrova T.P., Kiryushov V.N. Voltammetry on solid indicating electrodes renewed by cutting in the analysis of natural and waste waters // The Third

Russian-Korean International Simposium on Science and Technology »KORUS-99», Novosibirsk, 22-25 June 1999. -V. 2.-P. 615.