

На правах рукописи

ЛАРИНА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ МЕТОДА КАТОДНОЙ
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ПРИЛОЖЕНИЕ
МЕТОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ ПРИ ИХ
СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 1995

Работа выполнена на кафедре аналитической и физической химии
Тюменского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Академик Международной академии
Информатизации Захаров М.С.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Пнев Владимир Васильевич

кандидат химических наук,
Мамаев Анатолий Иванович

Ведущая организация: Томский государственный университет

Защита состоится 28 июня 1995г. в 15 часов на заседании
диссертационного совета К.063.80.09 при Томском политехническом
университете по адресу: 634004, г.Томск, пр.Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус,
химико-технологический факультет.

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

Автореферат разослан 25 мая 1995г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Основные метрологические характеристики - коэффициент чувствительности, границы определяемых содержаний и предел обнаружения, систематическая и случайная погрешности, разрешающая способность метода инверсионной вольтамперометрии существенно зависят от условий проведения анализа (время электронакопления, потенциал электролиза, природа фонового электролита, температура), а также от взаимного влияния определяемых и мешающих элементов на всех этапах инверсионно-вольтамперометрического анализа. Эффект взаимного влияния может заключаться в аддитивном взаимном наложении пиков этих элементов или соединений в стадии регистрации вольтамперограмм или взаимодействии элементов в стадии концентрирования с образованием на поверхности или в объеме сложных соединений. Актуальным является поиск путей улучшения метрологических характеристик метода инверсионной вольтамперометрии при одновременном увеличении соотношения сигнал/помеха и разрешающей способности, а также разработка условий анализа многокомпонентных систем. Работы в данном направлении проводились в основном при анализе металлов. Значительно в меньшей степени изучены условия определения анионов, в частности, галогенид-ионов, особенно при их совместном присутствии в растворе.

В литературе отсутствуют данные о влиянии температуры, природы фонового электролита, потенциала электролиза, произведения растворимости малорастворимого соединения, образующегося на электроде, комплексообразования или эти данные носят в ряде случаев разноречивый характер. Детальное изучение влияния этих факторов позволит решить вопросы оптимизации величины и формы аналитического сигнала и выявить условия, при которых возможно определение анионов при их совместном присутствии в растворе.

В данной работе поставленные вопросы решались на примере определения галогенид-ионов.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом АН СССР по аналитической химии на 1986 - 1990 г.г. (направление 2.20.4.7.), находится в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ Тюменского государственного университета на 1986 - 1990 г.г. (Гос. рег. № 01860107939)

Цель работы. Математическое моделирование процессов электронакопления и электрорастворения простых, и бинарных осадков труднорастворимых соединений на металлическом электроде в условиях катодной инверсионной вольтамперометрии. Изучение электрохимического поведения галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе методом ИВА. Исследование оптимальных условий протекания электродных процессов.

Для достижения указанной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Вывести уравнения для процессов образования и электрорастворения простых и смешанных осадков труднорастворимых соединений на электроде. Проверить соответствие теоретических моделей экспериментальным результатам.
2. Изучить влияние потенциала электронакопления на аналитические сигналы процессов электрорастворения галогенидов серебра и ртути с поверхности серебряного и ртутного электродов и выбрать оптимальные потенциалы электронакопления галогенидов на поверхности электродов с целью определения их при совместном присутствии в растворе.
3. Установить влияние природы образующегося на электроде труднорастворимого соединения и процессов комплексообразования на величину аналитического сигнала процесса электрорастворения соединения.
4. Исследовать влияние температуры на процессы электронакопления и электрорастворения галогенидов серебра на поверхности серебряного электрода.
5. Установить характер взаимовлияния галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе, а также влияние некоторых других, ионов и поверхностно-активных веществ на аналитические сигналы процессов электрорастворения галогенидов серебра.
6. Разработать методику инверсионно-вольтамперометрического определения галогенид-ионов в воде при их совместном присутствии.

Научная новизна. В работе впервые предложена математическая модель и получены уравнения, описывающие процессы образования и электрорастворения простых и смешанных осадков трудно-растворимых соединений в условиях ИВА. На основе теоретических

выводов проанализированы процессы электронакопления и электро-растворения осадков галогенидов серебра, полученных при одновременном присутствии в растворе двух галогенид-ионов.

Предложен инверсионно-вольтамперометрический способ установления энергетического состояния труднорастворимых соединений на металле.

Впервые изучено влияние природы фонового электролита и температуры анализируемого раствора на определение галогенид-ионов на серебряном электроде. Найдено, что количество накапливающегося на электроде труднорастворимого соединения, зависит от комплексобразующих свойств катиона и аниона фонового электролита, а также определяемого иона. Впервые установлено, что с увеличением температуры раствора количество накапливаемого на электроде осадка проходит через максимум.

Исследовано взаимовлияние галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе, проводя электронакопление осадка при различных потенциалах электронакопления, а также влияние поверхностно-активных веществ и мешающих ионов на процесс инверсионно-вольтамперометрического определения галогенид-ионов. Найдено, что подбором потенциала электронакопления можно избирательно накапливать на серебряном электроде хлорид серебра в присутствии в растворе иодид- и бромид-ионов, бромид серебра в присутствии хлорид-ионов, а также иодид серебра в присутствии хлорид- и бромид-ионов.

Процессы электро-растворения галогенидов серебра на фоне ацетата натрия являются квазиобратимыми. Предлагается механизм протекания процессов в стадии электронакопления галогенидов серебра на серебряном электроде.

Установлено, что неионогенные ПАВ не оказывают влияния на величину пика вольтамперограмм процессов электро-растворения галогенидов серебра, в то время как анионогенные ПАВ существенно изменяют величину аналитического сигнала.

Практическое значение. Результаты работы дают возможность планировать аналитический эксперимент при электроконцентрировании анионов на металлических электродах в виде малорастворимых солей при наличии в растворе нескольких анионов, способных образовывать такие соединения, предложен инверсионно-вольтамперометрический способ определения энергетического состояния труднорастворимых соединений на металлах (авторское свидетельство N 1807379).

Разработана методика анализа вод на содержание 10^{-6} М галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе, которая была внедрена в ЗапСибБурНИПИ и на кафедре аналитической и физической химии Тюменского госуниверситета.

На защиту выносятся следующие положения:

- математическая модель процессов образования при постоянном потенциале простого и смешанного осадков труднорастворимых соединений на электроде и электрорастворения осадков при линейно меняющемся потенциале электрода. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными;
- результаты исследований по выяснению потенциалов электронакопления, при которых возможно избирательное электронакопление на электроде осадков галогенидов серебра;
- влияние природы образующегося на электроде труднорастворимого соединения и процессов комплексообразования на величину пика вольтамперограммы процесса электрорастворения с электрода галогенидов серебра;
- результаты исследования влияния температуры на процессы электронакопления и электрорастворения галогенидов серебра на поверхности серебряного электрода;
- способ определения энергетического состояния труднорастворимого соединения на металле;
- результаты исследований взаимовлияния галогенидов серебра на поверхности серебряного электрода, а также некоторых ионов и поверхностно-активных веществ на аналитические сигналы процессов электрорастворения галогенидов серебра;
- возможный механизм процессов, протекающих в стадии электронакопления осадков галогенидов серебра на серебряном электроде;
- возможность определения микроконцентраций галогенид-ионов в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии при их совместном присутствии в растворе;
- оптимальные условия инверсионно-вольтамперометрического определения галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе и методика их определения в воде.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на IX Всесоюзном совещании по полярографии (Усть-Каменогорск, 1987г.), VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы, 1988г.), III Всесоюзной конференции по электрохимическим методам

анализа (Томск, 1989г.), IV научно-технической конференции молодых ученых и специалистов предприятий и организаций хим. и нефтехим. пром-ти (Омск, 1988г.), областной конференции "Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и пути их решения" (Тюмень, 1989г.), Всесоюзной конференции "Анализ-90" (Ижевск, 1990г.), II Всесоюзной конференции "Математические методы и ЭВМ в аналитической химии" (Москва, 1991г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 22 работы в виде статей, тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, содержащего 168 наименований и приложения.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные результаты работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проводились на полярографах ПУ-1 (СССР) и РА-3 (ЧССР) с трехэлектродной электролитической ячейкой. Температурные зависимости изучались в термостатированной ячейке. В качестве индикаторных использовались серебряный электрод диаметром 2 мм и ртутный пленочный электрод, представляющий собой серебряный электрод, на торцевую поверхность которого наносилась пленка ртути. В качестве электрода сравнения во всех опытах использовался насыщенный каломельный электрод. Электронакопление малорастворимого соединения на анодно поляризованных серебряном и ртутном электродах проводилось в потенциостатическом режиме, восстановление осадка - в потенциодинамическом режиме при линейно меняющемся потенциале. Вид вольтамперограмм процессов электрорастворения галогенидов серебра представлен на рис.1. Эти зависимости имеют форму пика для всех галогенидов серебра.

Поскольку процесс определения анионов методом ИВА связан с образованием труднорастворимого соединения между материалом электрода и анализируемым анионом, то одним из наиболее важных факторов, влияющих на это определение является выбор такого индикаторного электрода, который позволил бы снизить предел обнаружения определяемого иона, повысить воспроизводимость результатов анализа, чтобы электрод был удобен в обращении.

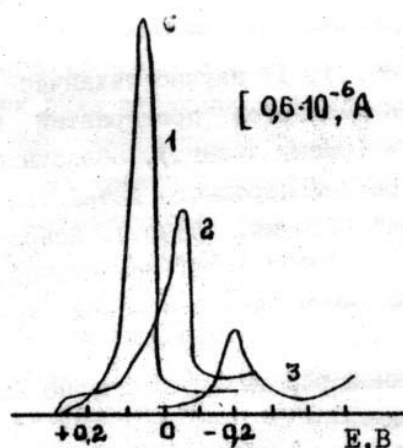


Рис. 1.

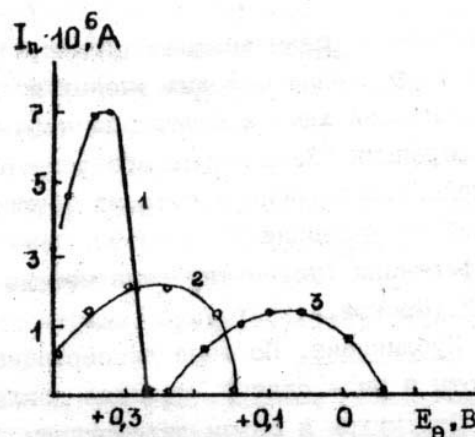


Рис. 2.

Рис. 1. Вольтамперограммы электрорастворения осадков AqCl (1), AqBr (2) и AqI (3), полученных электронакоплением на серебряном электроде из 0,1 М раствора CH_3COONa .

Рис. 2. Зависимости токов пиков электрорастворения осадков AqCl (1), AqBr (2) и AqI (3) от потенциала электронакопления этих осадков на серебряном электроде на фоне 0,1 М CH_3COONa .
Условия: $t_B = 3$ мин, $W = 0,02$ В/с, $C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Br}^-} = C_{\text{I}^-} = 1 \cdot 10^{-5}$ М.

С этой целью было изучено поведение ртутного и серебряного электродов. Проведенные нами исследования позволяют заключить, что использование серебряного электрода в качестве индикаторного имеет ряд преимуществ по сравнению с ртутным электродом.

Для определения галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе немаловажное значение играет потенциал электронакопления осадка на поверхности индикаторного электрода. Зависимости тока пика и количества электричества от потенциала электронакопления для всех галогенид-ионов проходят через максимум независимо от материала электрода и природы фонового электролита (рис. 2). Следует отметить, что в литературе имеются различные сведения о характере этих зависимостей.

Ход наблюдаемых зависимостей можно объяснить следующим образом. При электроотрицательных значениях потенциала электролиза образование осадка не происходит из-за недостаточной концентрации получающихся при этом ионов серебра. Поскольку про-

изведение растворимости иодидов самое низкое, то именно они образуют осадок в области более электроотрицательных значений потенциалов. После достижения потенциала электронакопления, при котором на поверхности электрода накапливается максимальное количество осадка галогенида, поток катионов металла становится настолько велик, что ПР осадка галогенида металла достигается уже на некотором расстоянии от поверхности электрода. Образующийся при этом осадок рассеивается в объеме раствора, а не адсорбируется на поверхности электрода.

Необычное на первый взгляд соотношение максимумов зависимостей $I_n = f(E_Q)$ для различных галогенид-ионов можно объяснить несколькими факторами. Казалось бы, чем меньше ПР, тем при более отрицательном потенциале должен накапливаться осадок и тем большее количество его должно осаждаться на электроде. Первое предположение полностью подтверждается экспериментом, а во втором случае, при малых концентрациях галогенид-ионов, результат оказался прямо противоположным. Это можно объяснить, исходя из механизма процессов, протекающих на электроде и в объеме раствора при электронакоплении осадка. Для серебряного электрода данный механизм можно представить следующим образом:



$Aq\Gamma$ адсорбируется на поверхности электрода, а продукты реакций (2) и (3) диффундируют в раствор. По мере удаления этих продуктов от поверхности электрода протекают следующие процессы:



Отличие этого механизма от большинства предложенных ранее заключается в том, что здесь учитывается возможность образования комплексов галогенид-ионов с ионами серебра, которые диффундируют в раствор, приводя к уменьшения количества осадка, адсорбированного на электроде. Следовательно, можно предположить, что величина пика на инверсионной вольтамперограмме зависит не только от растворимости осаждаемого соединения, но и от наличия химической реакция комплексообразования в растворе (наиболее прочные комплексы с ионами металлов образуют иодид-ионы).

Попытка обновить данный вид зависимостей с помощью математического моделирования привела к следующим результатам. Было рассмотрено два крайних случая образования осадка на электроде: рост фазовой пленки осадка и образование осадка при адсорбции ионов деполяризатора на электроде. В первой случае было получено выражение для количества электричества, идущего на образование фазовой пленки (осадка):

$$q = zFC_T S \sqrt{\frac{2t}{C_T} \{ (D_M C_{OM} + D_a C_{OA}) - \sqrt{D_M D_a L [2ch(f\eta + x)]} \}} , \quad (6)$$

которое при введении ряда упрощений принимает следующий вид:

$$q = zFC_T S \sqrt{\frac{2DC_{oa}t}{C_T}} , \quad (7)$$

где z - число электронов, F - число Фарадея, C_T - характеристика плотности осадка, S - площадь электрода, D - коэффициент диффузии, c_{oa} и c_{om} - концентрация аниона и металла, t - время электронакопления, L - произведение растворимости, η - перенапряжение .

Из этих уравнений следует, что зависимость $q = f(\eta)$ имеет параболический характер для роста в пленке в случае диффузионного контроля. Величина перенапряжения в максимуме будет определяться выражением:

$$\eta_{\max} = -\frac{RT}{2zF} \ln \frac{L}{C_{oa}} 2 , \quad (8)$$

а количество электричества:

$$q_{\max} = zFSC_T \sqrt{\frac{2Dt}{C_T} (C_{OM} + C_{OA}) - 2\sqrt{L}} , \quad (9)$$

Из уравнения (8) видно, что

$$\eta_{\max} = const - \frac{RT}{2zF} \ln L , \quad (10)$$

то есть с увеличением ПР образующегося на электроде осадка $\eta_{\max}$ смещается в положительную область, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 1,2). Записав уравнение (6) в упрощенном виде получим:

$$q = \sqrt{a - bL} , \quad (11)$$

где a и b - некоторые величины.

Таким образом, в случае образования сплошной пленки осадка на поверхности электрода, количество осадка будет уменьшаться с увеличением ПР, то есть будет наблюдаться ряд: $q_{Cl^-} < q_{Br^-} < q_{I^-}$,

Данная зависимость подтверждается экспериментальными данными, полученными при довольно больших концентрациях галогенид-ионов ($> 10^{-3}M$) (рис.3а).

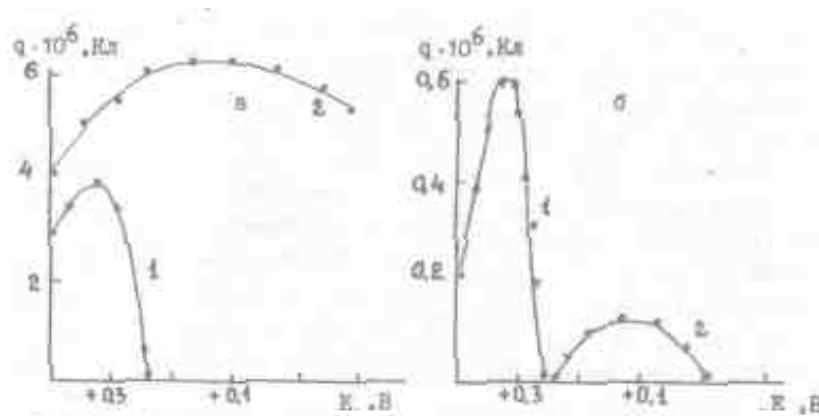


Рис.3. Зависимость количества электричества от потенциала электронакопления осадков хлорида (1) и иодида (2) серебра при различных концентрациях галогенид-ионов на фоне ацетата натрия.

Условия: $t_9 = 2$ мин, $W = 0,02$ В/с, $c_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-3}M$ (а), $c_{Cl^-} = 1 \cdot 10^{-5}$ м (б)

В случае малых концентраций галогенид-ионов наиболее вероятен процесс адсорбции анионов деполаризатора. Количество образующегося на электроде вещества определяется уравнением:

$$q = q_{\max} [1 - \exp(-bt)], \quad (12)$$

где $q_{\max}$ - количество электричества, необходимое для образования монослоя вещества на электроде,

$$b = \frac{I_0 \exp\left(\frac{a_z F h}{RT}\right)}{1 - \theta_p}, \quad I = z F K_s S a_{ox} a_{red}, \quad q_{\max} \sim z F V, \quad V = \frac{N}{N_A},$$

N - число адсорбированных молекул, N_A - число Авогадро, θ_p - предельная степень заполнения при определенном потенциала электролиза.

Упрощенно число частиц, способных адсорбироваться на поверхности электрода до полного заполнения поверхности монослоем можно рассчитать, условно принимая, что частицы имеют форму шара радиусом R :

$$\text{Тогда } N = S_{эл} / \chi R^2, \quad (13)$$

$$q_{\max} = zFV = zF \frac{N}{N_A} = \frac{zFS_{эл}}{\chi N_A R^2} = \frac{const}{R^2}, \quad (14)$$

т.е количество электричества, идущего на электрорастворение осадка с электрода, обратно пропорционально квадрату радиуса его частиц. Поскольку иодид-ионы имеют наибольший радиус, то в данном случае будет наблюдаться ряд: $q_{\text{Cl}^-} > q_{\text{Br}^-} > q_{\text{I}^-}$. Эта зависимость была подтверждена экспериментально (рис. 3б) при низких концентрациях галогенид-ионов в растворе (10^{-5}M).

Полученные нами теоретические и экспериментальные данные позволили разработать инверсионно-вольтамперометрический способ установления энергетического состояний труднорастворимого соединения на металле. Сущность предлагаемого способа состоит в электронакоплении анализируемого вещества на металлическом электроде и последующем его электрорастворении при нескольких различных величинах потенциала из раствора соли, содержащей анион, образующий с металлом электрода труднорастворимое соединение, и по графику зависимости $q = f(E_9)$ определяют максимальное количество осадка q_1 , затем повторно проводят электронакопление с последующим электрорастворением осадка при различных потенциалах из раствора соли, содержащего другой анион, образующий с металлом электрода труднорастворимое соединение и по графику зависимости $q = f(E_9)$ определяют максимальное количество осадка q_2 . По соотношению величин q_1 и q_2 судят об энергетическом состоянии осадка на металле, причем анионы выбирают из условия $d_{\text{MA1}} \neq d_{\text{MA2}}$, где d_{MA1} , и d_{MA2} -

диаметры молекул, образованных металлом электрода и анионами первого и второго растворов соответственно.

Если окажется, что в первой серии опытов размеры молекул осадка меньше (находятся из справочной литературы) и $q_1 > q_2$, то труднорастворимое соединение образуется на электроде в виде адсорбционного слоя, если же $q_1 < q_2$, то труднорастворимое соединение образуется на электроде в виде фазового осадка.

Кроме рассмотренных факторов, на возможность определения галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе может оказать влияние выбор фонового электролита. Проведенные в данном направлении исследования позволяют предположить, что

и катион и анион, входящие в состав фонового электролита могут по-разному влиять на определение анионов. Это влияние, по нашему мнению, обусловлено комплексообразующими способностями ионов фонового электролита. Количественному описанию данное влияние не поддается, т.к. количество и состав комплексов в растворе достаточно разнообразны.

Изучение влияния температуры на процесс электронакопления и электрорастворения галогенидов серебра показало, что температурная зависимость для всех галогенид-ионов имеет экстремальный характер, т.е. до определенного значения повышение температуры ведет к увеличению количества осадка, образующегося на электроде, а затем приводит к его уменьшению.

Теоретический анализ выражений для количества электричества в случае роста фазовой пленки осадка и в случае адсорбции анионов деполяризатора на поверхности электрода показывает, что в обоих случаях температурная зависимость проходит через максимум и температура максимума определяется в первом случае уравнением:

$$T_{\max} = \frac{E_L}{2R \ln \left[\frac{C_{OM} + C_{OA}}{2L_0(1 + E_L / 2E_D)} \right]}, \quad (15)$$

а во втором случае:

$$T_{\max} = \frac{q}{R \ln [B_0 C_{oa} \{1 + [q / \Delta G - zFh]\}]}, \quad (16)$$

где B_0 - константа; L_0 - произведение растворимости образующегося на электроде осадка при стандартной температуре; E_D , E_L - энергии активации процессов диффузии ионов и образования осадка соответственно; ΔG - энергия активации процесса; h - толщина пленки.

Таким образом, наблюдается соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

При анализе реальных объектов на содержание галогенид-ионов необходимо учитывать возможность присутствия в растворе других ионов, а также поверхностно-активных веществ, которые могут оказывать существенное влияние на определение галогенид-ионов. С этой целью нами было изучено влияние анионогенных и неионогенных ПАВ на определение галогенид-ионов методом ИВА. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что наличие в растворе неионогенных ПАВ не оказывает существенного влияния на анализ галогенид-ионов, в то время

как анионогенные ПАВ (например, спирты) существенно влияют на определение: увеличивая чувствительность определения при сравнительно низких концентрациях спирта и, уменьшая ее - при высоких. Изучение влияния мешающих ионов показало, что на определение хлорид-ионов не оказывает существенного влияния присутствие в растворе 1000-кратного избытка сульфат-ионов, 40-кратного избытка бикарбонат-ионов, 10-кратного избытка карбонат-, сульфид-, вольфрамат-ионов, соизмеримая концентрация роданид-ионов. На определение бромид-ионов не влияет присутствие в растворе 200-кратного избытка сульфат-ионов, 1000-кратного избытка бикарбонат-ионов, 400-кратного избытка карбонат-ионов, 6-кратного избытка сульфид- и вольфрамат-ионов и 4-кратного избытка роданид-ионов. На определение иодид-ионов не влияет наличие в растворе 1000-кратного избытка сульфат- и карбонат-ионов, 200-кратного избытка бикарбонат-ионов, 30-кратного избытка роданид-ионов, 10-кратного избытка вольфрамат-ионов, соизмеримые концентрации сульфид-ионов.

Все это позволило выбрать оптимальные условия для определения галогенид-ионов в растворе, а также предположить возможность их определения при совместном присутствии в растворе без предварительного разделения. При наличии в растворе всех трех галогенид-ионов, количественно определить можно только иодид-ионы. Определение хлорид- и бромид-ионов в данном случае невозможно. Значительно больше возможность определения галогенидов при наличии в растворе двух из них в различных сочетаниях. Проведенные нами исследования по взаимовлиянию различных пар галогенид-ионов в растворе позволили предложить методики определения хлорид- и иодид-ионов, хлорид- и бромид-ионов при их совместном присутствии в растворе, а также определение иодид-ионов в присутствии хлорид- и бромид-ионов. Данные методики были проверены методом "введено-найденно" и использованы при анализе модельных растворов на основе водопроводной воды. Для сравнения возможностей предлагаемого метода с возможностями других методов был проведен ряд экспериментов по анализу галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе методом "введено-найденно" прямой потенциметрией с использованием ионселективных электродов, изготовленных в научно-исследовательской лаборатории ЛГУ (1991г.). Результаты анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты определения состава смесей двух галогенид-ионов методом "введено-найдено" с использованием метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и прямой потенциометрии (ПП) в модельных растворах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Введено $C \cdot 10^{-3}$, моль/л		Метод ределения	Найдено $C \cdot 10^{-3}$, моль/л			
				S_r		S_r
Cl^-	Br^-		Cl^-		Br^-	
10.00	1.00	ИВА	8.00±3.50	1.0	11.00±3.30	4.6
		ПП	29.00±3.60	7.3	0.55±0.19	0.2
1.00	1.00	ИВА	0.84±0.10	3.5	0.82 ±0.21	4.7
		ПП	1.90±0.46	7.7	0.27±0.30	0.3
1.00	10.00	ИВА	0.84 ±0.46	19.0	12.00±2.10	8.8
		ПП	1.40±0.23	0.2	3.10±0.60	0.1
Cl^-	I^-		Cl^-		I^-	
10.00	1.00	ИВА	12.90±1.40	3.0	0.91 ±0.48	3.5
		ПП	42.00±0.50	0.1	0.55±0.30	5.0
1.00	1.00	ИВА	0.91±0.17	1.9	1.20±0.10	1.2
		ПП	4.00±0.65	0.1	0.39±0.31	4.0
1.00	10.00	ИВА	0.98±0.80	1.0	11.00±0.76	1.7
		ПП	0.75 ±0.28	0.5	6.30±0.90	0.1
Br^-	I^-		Br^-		I^-	
10.00	1.00	ИВА	11.60±0.63	1.2	1.18±0.73	5.6
		ПП	25.50±20.00	28.0	0.51±0.57	0.2
1.00	1.00	ИВА	0.82±0.67	2.2	0.95 ±0.69	2.1
		ПП	35.00±16.00	17.0	0.97±0.78	0.1
1.00	10.00	ИВА	-		11.90±1.40	4.8
		ПП	5.00±2.00	28.4	6.30±0.10	0.1

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод ИВА при анализе смесей галогенид-ионов является более точным, чувствительным и селективным по сравнению с анионометрией, хотя несколько проигрывает в экспрессности анализа.

На основании изложенных выше результатов нами была предло-

жена методика анализа водопроводной воды, а такие модельных растворов на ее основе, содержащих по два галогенид-иона. Результаты определений представлены в табл.2.

Таблица 2.

Результаты анализа водопроводной воды. Условия опытов: фон 0.1M CH_3COONa ; $t_s = 100\text{с}$; $W = 0,02 \text{ В/с}$; $n = 5$; $P = 0,95$.

Анализируемый объект	Определяемый ион	Концентрация определяемого иона, мг/л	s_r
Водопроводная вода	Cl ⁻	15,55 0,85	0.02
	Br ⁻	меньше низшего предела обнаружения	
	I ⁻		
Водопроводная вода с добавкой KI	Cl ⁻	15,55 0,82	0,02
	I ⁻	5,53 0,57	0,08
Водопроводная вода с добавкой KBr	Cl ⁻	14,38 0,02	0,02
	Br ⁻	8,27 0,02	0,08

ВЫВОДЫ

1. Предложена математическая модель образования и электрорастворения осадков труднорастворимых соединений на металлических электродах, которая в отличие от ранее предложенных моделей учитывает стационарную диффузию катионов через пленку осадка и анионов к поверхности пленки. Данная модель является более общей и впервые позволила получить в явном виде зависимость количества электричества от произведения растворимости, концентрации, времени и потенциала электронакопления, которые соответствуют экспериментальным данным.
2. Впервые предложена математическая модель образования и электрорастворения смешанных осадков труднорастворимых соединений на металлических электродах, которая коррелируется с экспериментальными данными.
3. Изучено влияние потенциала электронакопления на ток пика и количество электричества, идущего на электрорастворения галогенидов серебра и ртути с поверхности серебряного и ртутного электродов на фонах ацетата и перхлората натрия. Полученные зависимости проходят через максимум для всех галогенид-ионов, причем эти максимумы смещаются в сторону положительных потенциалов с увеличением произведения растворимости получаемых осадков галогенидов металлов. Выбраны оптимальные потенциалы электронакопления галогенидов серебра и ртути.

4. Установлена взаимосвязь величины пика вольтамперограммы процессов электрорастворения галогенидов серебра с возможностью образования комплексных соединений между катионами металла или галогенид-ионами с катионами или анионами фонового электролита. Показано, что образование комплексов приводит к уменьшению величины аналитического сигнала и этот факт необходимо учитывать при подборе фонового электролита.
5. Исследовано влияние температуры на процессы электронакопления и электрорастворения микроконцентраций галогенидов серебра на поверхности серебряного электрода. Установлено, что зависимости тока пика и количества электричества от температуры проходят через максимум, наблюдаемый для всех галогенид-ионов в области 30-40°C. Проведенные исследования позволяют предположить, что первоначальное возрастание количества осадка на электроде с увеличением температуры связано с увеличением скорости растворения серебряного электрода. Спад зависимости после максимума можно объяснить значительным увеличением скорости десорбции осадка с поверхности электрода в стадии электронакопления и увеличением растворимости осадка при более высоких температурах. Подученные экспериментальные данные согласуются с предложенной теоретической моделью, описывающей влияние температуры на величину аналитического сигнала.
6. Изучено влияние поверхностно-активных веществ и некоторых анионов на величину пиков вольтамперограмм процессов электрорастворения галогенидов серебра. Установлен характер взаимовлияния галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе.
7. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия определения микроконцентраций галогенид-ионов методом ИВА при их совместном присутствии в растворе.
8. Выполнены сравнительные исследования по вольтамперометрическому и потенциометрическому (анионометрия) определению галогенид-ионов в водных растворах при их совместном присутствии. Показано, что метод ИВА обладает более высокой чувствительностью и селективностью, чем метод анионометрии.

9. Разработаны методики анализа вод, при наличии в них двух галогенид-ионов. Нижняя граница определяемых содержаний составляет $4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ при времени электронакопления 2 минуты, относительное стандартное отклонение 2 – 8% для определяемых содержаний $10^{-5} - 10^{-6} \text{ М}$.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Гунцов А.В., Райкова Н.С. Электронакопление смешанного малорастворимого соединения в потенциостатических условиях//Тюмень, 1987.- 5с.- Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкаскы, N 820-хп87.
2. Гунцов А.В., Захаров М.С., Райкова Н.С. Математическое моделирование процессов образования и электрорастворения смешанных труднорастворимых соединений в условиях инверсионной вольтамперометрии//Тюмень, 1997. – 13с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкаскы, N 821-хп87.
3. Райкова Н.С., Захаров М.С., Верзина С.А. Электрохимическое поведение и возможность определения галогенид-ионов при их совместном присутствии в растворе в условиях метода инверсионной вольтамперометрии с ртутным электродом//Тюмень, 1987. –35с.- Деп. в ОНИИТЭХИМ г.Черкаскы, N 1240-хп87.
4. Гунцов А.В., Райкова Н.С. Рост сплошной тонкой пленки смешанного труднорастворимого соединения на металлических электродах в потенциостатических условиях// IX Всесоюзн., совещание по полярографии: Тез. докл. Усть-Каменогорск. 1987, С.253-254.
5. Гунцов А.В., Захаров М.С., Райкова Н.С. Инверсионная вольтамперометрия смеси анионов на металлических влектродах// Там же, С.252-253.
6. Райкова Н.С., Захаров М.С., Гунцов А.В. Определение галогенид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии с серебряным электродом// Там же, С.395-396.
7. Райкова Н.С., Захаров М.С. Гунцов А.В. Определение галогенид-ионов при их совместном присутствия в растворе методом инверсионной вольтамперометрии с серебряным электродом// Журн. аналит. химии.- 1988.- Т.43, N4.- С.666-672.
8. Захаров М.С., Жихарев Ю.Н., Пнева А.П., Райкова Н.С., Захарова О.М. Исследование начальных стадий процесса пассивации серебра и ртути методом инверсионной вольтамперометрии// VII Всесоюзн. конф. по электрохимии: Тез. докл. Черновцы, 1988, С.225-226.

9. Райкова Н.С., Захаров М.С., Тонкова Л.В. Влияние температуры на определение микроконцентраций галогенид-ионов на серебряном электроде в условиях метода ИВА// Обл. конф. по химии: Тез. докл, Тюмень, 1989. С.42.
10. Райкова Н.С., Захаров М.С., Лейба И.В. Влияние природы фонового электролита на определение галогенид-ионов методом ИВА// Там же. С.43.
11. Захаров М.С., Райкова Н.С. Оптимизация условий определения анионов методом инверсионной вольтамперометрии// III Всесоюзн. конф. по электрохим. методам анализа: Тез. докл. Томск, 1989. С.91.
12. Райкова Н.С., Захаров М.С., Устинова В.А. Определение микроконцентраций галогенид-ионов при их совместном присутствии в водах методом инверсионной вольтамперометрии// Химия и технология воды,- 1989.- Т.11. Н5-- С.400-404.
13. Захаров М.С., Райкова Н.С., Лейба И.В., Тонкова Л.В. Влияние природы фонового электролита на аналитический сигнал при определении галогенид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии с серебряным электродом// Журн. аналит. химии.- 1989.-Т.44, N11.- С.2117-2119.
14. Гунцов А.В., Райкова Н.С., Захаров М.С. Влияние механизма электронакопления на количество осадка труднорастворимого соединения на электроде в методе ИВА// Всесоюзн. конф."Анализ-90": Тез. докл. Ижевск, 1990, С.57.
15. Гунцов Д.В., Райкова Н.С., Захаров М.С. Влияние температуры на количество образующегося на электроде в стадии электронакопления осадка труднорастворимого соединения в методе ИВА// Там же, С.58.
16. Райкова И.О., Захаров М.С. Определение галогенид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии в водах// Региональная научно-практ.конф. "Электроанал. Сибири - 90": Тез. докл. Томск, 1990, С.51.
17. Гунцов А.В., Захаров М.С., Райкова Н.С. Моделирование процесса электронакопления осадка труднорастворимого соединения на электроде в условиях катодной инверсионной вольтамперометрии// II Всесоюзн. конф."Математические методы и ЭВМ в аналитической химии": Тез. докл. Москва, 1991. С.139.
18. Гунцов А.В., Захаров М.С., Райков Н.С. Моделирование

влияния температуры на количество образующегося на электроде труднорастворимого осадка в условиях катодной инверсионной вольтамперометрии// Там же, С. 140.

19. Захаров М.С., Райкова Н.С., Жихарев Ю.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое исследование влияния природы раствора и температуры на начальные стадии пассивации серебра и ртути их галогенидами// Ред. журн. "Электрохимия".- М., 1991.- 13с.- Деп. в ВИНТИ, N 2660-B91.

20. Захаров М.С., Жихарев Ю.Н., Пнева А.П., Райкова Н.С., Захарова О.М. Инверсионно-вольтамперометрическое исследование начальных стадий процесса пассивации серебра и ртути их галогенидами// Ред. журн. "Электрохимия".- М., 1991.- 1бс.- Деп. в ВИНТИ. N 2664-B91.

21. А.С. № 1807379 СССР. G 01 N27/48. Инверсионно-вольтамперометрический способ установления энергетического состояния труднорастворимых соединений на металле/ Захаров М.С., Гунцов А.В., Райкова Н.С.- Оpubл. 7.04.93. Бюл.№ 13.

22. Райкова Н.С., Устинова В.А., Верзяна С.А., Лейба И.В., Дорохова Л.В. Определение галогенид-ионов при их совместной присутствии в растворе на металлических электродах методом инверсионной вольтамперометрии// IV научно-техн. конф. молодых ученых и специалистов предпр. и орг-ций хим. и нефтехим. пром-ти, студентов ВУЗов: Тез. докл. Омск, 1988. С.71-72.