

Юрий Николаевич ЖИХАРЕВ –
доцент кафедры неорганической
и физической химии химического факультета
Тюменского государственного университета,
кандидат химических наук

Дмитрий Иванович ЕЛАНЦЕВ –
младший научный сотрудник
лаборатории очистки воды

Тюменского государственного университета,

Маргарита Альбертовна КУЗНЕЦОВА –
ассистент кафедры биохимии

Ханты-Мансийского медицинского института

УДК 543.253:546.23

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНОЙ СРЕДЕ (сообщение I)

АННОТАЦИЯ. Изучено электрохимическое поведение Se (IV) в водных растворах на серебряном электроде. Показано влияние различных факторов на величину тока разряда ионов селена: pH раствора, потенциала электролиза, времени накопления, концентрации Se IV. Найдены оптимальные условия электролиза для получения воспроизводимых аналитических сигналов тока разряда ионов Se IV, что может быть использовано в аналитических целях.

Electrochemical behavior of Se IV in water solutions on a silver electrode is studied. Influence of different factors on the quantity of Se-iones current deposit is shown: pH- solution, electrolysis potential, deposition time, Se IV concentration. Optimal conditions of electrolysis for getting recurrent analytical signals of Se-iones current deposit are found. It can be used analytically.

В литературе имеется значительное число работ, посвященных изучению процессов электроосаждения и электрорастворения селена на различных электродах. Большая часть работ проводилась на ртутных [1–3], платиновых [4], графитовых [5–8] и других электродах [9] с целью выяснения механизмов протекающих процессов, получения экспрессных и надежных данных, а также с целью повышения чувствительности его определения.

В работах авторов [1,4] было замечено, что электрохимический аналитический сигнал селена получается более воспроизводимым и с повышенной чувствительностью, если в растворе присутствуют ионы таких элементов, как Cu, Pd, Bi, Pb, Sb, Ag, Cd и др.

Целью данной работы являлось изучение электрохимического поведения селена на серебряном электроде в водных растворах для нахождения оптимальных условий получения аналитического сигнала селена с последующим использованием его в анализах объектов окружающей среды, в промышленных растворах, а также для выяснения механизмов реакций, протекающих в окислительно-восстановительных процессах.

В качестве индикаторного электрода использовали плоский серебряный электрод с поверхностью 0,0314 см². Вольтамперные кривые снимались на обновленной поверхности. Перед каждым снятием поляризационных кривых электрод шлифовался с помощью оксида хрома до зеркального блеска, тщательно промывался бидистиллированной водой, протирался фильтровальной бумагой и опять промывался бидистиллятом.

В работе использовался полярограф ПУ-1 с записью поляризационных кривых на двухкоординатном самописце ЛКД 4-001. Скорость изменения потенциала составляла 40 мВ/с.

В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода – платиновый. Электрод сравнения и электрохимическая ячейка замыкались в цепь с помощью солевых мостиков.

Перед началом работы электрохимическая ячейка кипятилась в бидистиллированной воде, для удаления посторонних примесей, после чего чистота ячейки контролировалась путем снятия фоновых кривых в отсутствие деполяризатора.

При проведении физико-химических и аналитических исследований особое внимание уделялось чистоте химических реактивов, из которых готовились растворы (марка «ХЧ»), а также степени очистки исследуемых растворов от следов кислорода. Для предотвращения проникновения кислорода в электрохимической ячейке поддерживалось избыточное давление инертного газа (аргона) высокой степени чистоты, а рабочее пространство ячейки отделено от внешнего пространства гидрозатвором.

Процессы электрохимического осаждения и растворения зависят от условий их проведения. Изучено поведение селена (IV) в зависимости от природы фонового электролита, от pH раствора, потенциала электролиза, времени электронакопления, концентрации деполяризатора, а также от концентрации посторонних ионов в растворе электролита.

На вольтамперных кривых, снятых от потенциала 0,2 В без накопления с концентрацией селенит-иона $10^{-3}M$, наблюдается поляризационная кривая в виде волны в области потенциалов $-0,080 В \div -0,260 В$ для сульфатного фона, $-0,120 \div -0,520 В$ для ацетатного фона, $0,005 \div -0,250 В$ для нитратного фона. Волна соответствует четырехэлектронному процессу восстановления Se (IV) до Se (0). Далее на поляризационной кривой наблюдается пик в области потенциалов $-0,590 \div -0,920 В$ для сульфатного, $-0,750 \div -0,860 В$ для ацетатного и $-0,635 \div -0,955 В$ для нитратного фонов. Пик тока соответствует восстановлению элементарного селена до селенид-иона (Se^{-2}).

На рис. 1 представлены зависимости тока пика от pH раствора электролита. Максимумы этих зависимостей соответствуют pH для сульфатного фона 2,5, для ацетатного – 2,45, для нитратного – 0, для хлоридного – 1,93.

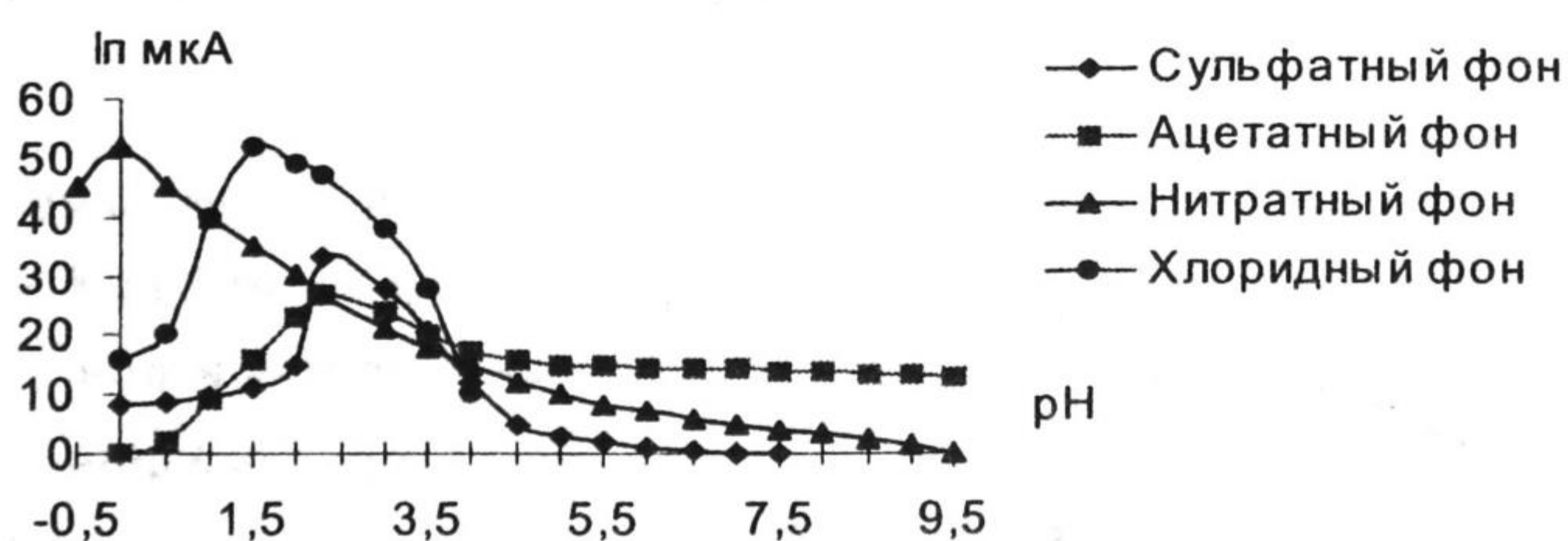


Рис. 1. Зависимость тока пика от pH среды

Поскольку зависимость тока пика от pH имеет сложный характер, объяснить ее можно лишь частично. После оптимального значения pH наблюдается более или менее плавное снижение величин тока при переходе из кислой в щелочную область. Это объясняется увеличением количества молекул селенистой кислоты, диссоциирующих на ионы по первой ступени. Увеличивается количество отрицательно заряженных ионов, которым в силу электростатического взаимодействия трудно подойти к отрицательно заряженной поверхности электрода. Меньшее количество анионов попадает на электрод и восстанавливается. Как следствие, снижается величина тока пика. Уменьшение тока пика при сдвиге pH в кислую область не поддается объяснению, т. к. следуя логике объяснения для нисходящей ветви этой зависимости, величина тока пика должна стабилизироваться, потому

что в кислой области число недиссоциированных молекул изменяется незначительно, следовательно, изменение величины тока должно характеризоваться небольшим увеличением. Уменьшение тока может говорить либо о происходящих на электроде побочных реакциях, на которые идет часть электричества, либо о затруднениях самой стадии восстановления Se(IV) до Se^0 . При данных условиях и в данных фонах не должно происходить существенного изменения в состоянии нахождения селенистой кислоты в растворе (например, образование комплексов SeCl_2^{2+} происходит при концентрации соляной кислоты более 11 моль/л), при потенциалах волны никаких очевидных побочных реакций происходить не должно (выделение водорода идет при более отрицательных потенциалах). Вероятнее всего, снижение тока связано либо с изменением состояния поверхности электрода, либо с изменением состава двойного электрического слоя.

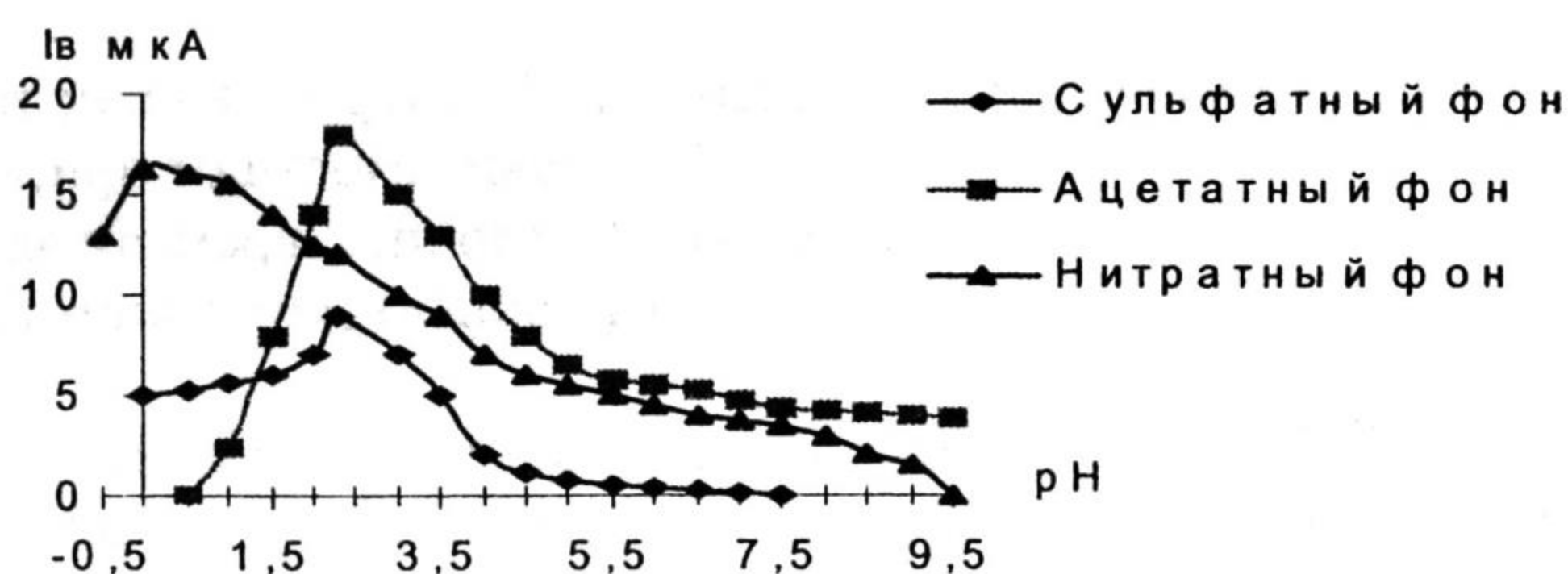


Рис. 2. Зависимость тока волны от pH среды

Аналогичные кривые наблюдаются для зависимостей количества электричества от pH и тока волны от pH (рис. 2). На рис. 3 и 4 показаны зависимости потенциала пика и волны от pH среды для соответствующих фонов. При переходе от кислой в нейтральную, и далее в щелочную среду, значение потенциала пика и волны смещается в более отрицательную область потенциалов. Это происходит в результате смещения равновесного потенциала в более отрицательную область, т. к. равновесный потенциал является функцией концентрации иона, которая изменяется при изменении pH вследствие реакций протонирования или диссоциации.

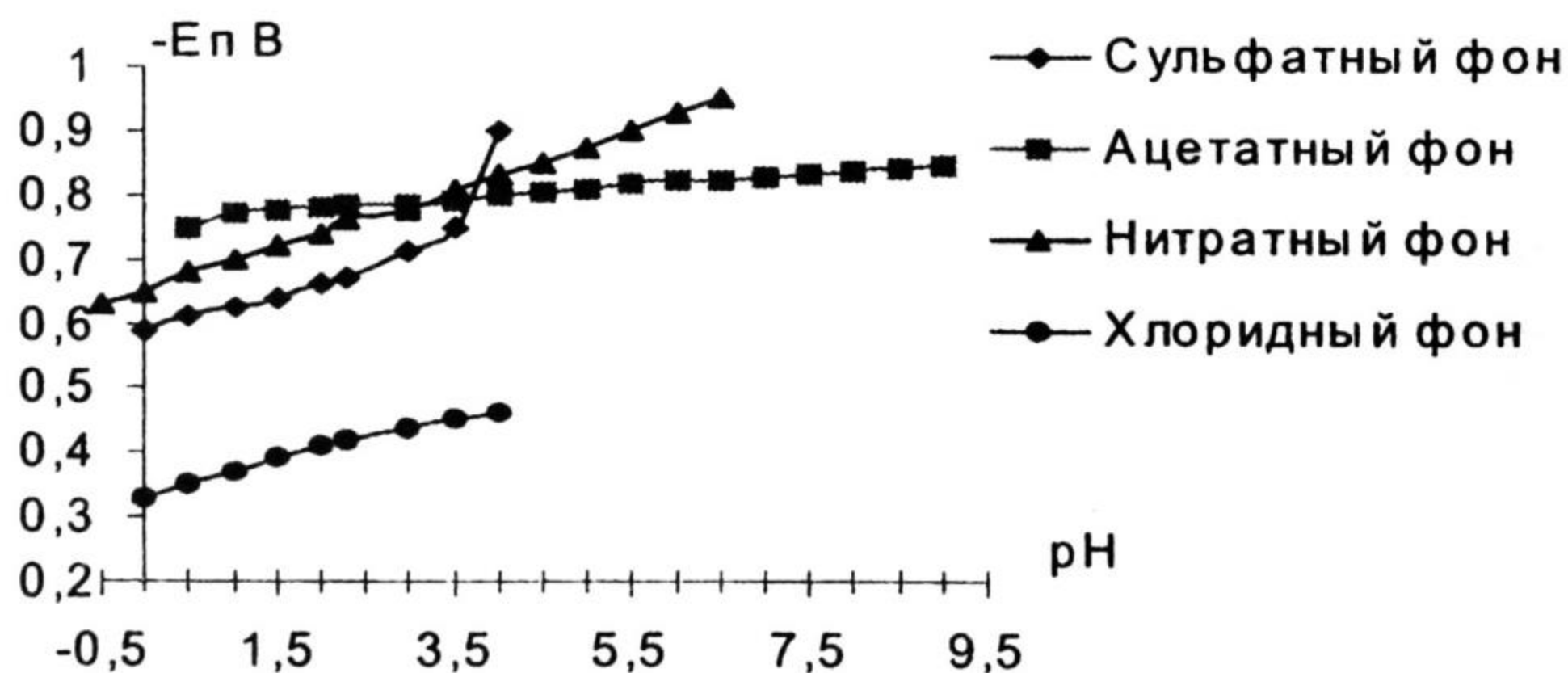


Рис. 3. Зависимость потенциала пика от pH среды

Самые большие значения величин токов и соответствующих им количеств электричества были зарегистрированы при потенциалах накопления $-0,525$ В для сульфатного, $-0,450$ В для ацетатного, $-0,400$ В для хлоридного и $-0,350$ В для нитратного фонов. Переход из области положительных потенциалов в область отрицательных сопровождается возрастанием величин токов и количества электричества. Это происходит вследствие того, что при смещении потенциала в отрицательную область происходит переход параметров электрохимического процесса из кинетической области в диффузионную, по достижении которой процесс осуществляется

в условиях предельного диффузионного тока. В этой области наблюдаются максимальные по величине и наиболее хорошо воспроизводимые пики. Затем наблюдается уменьшение величин тока и количества электричества, так как часть элементарного селена, осажденного на электроде, восстанавливается уже в процессе накопления, что приводит к уменьшению количества осадка на электроде и, как следствие, уменьшению аналитического сигнала.

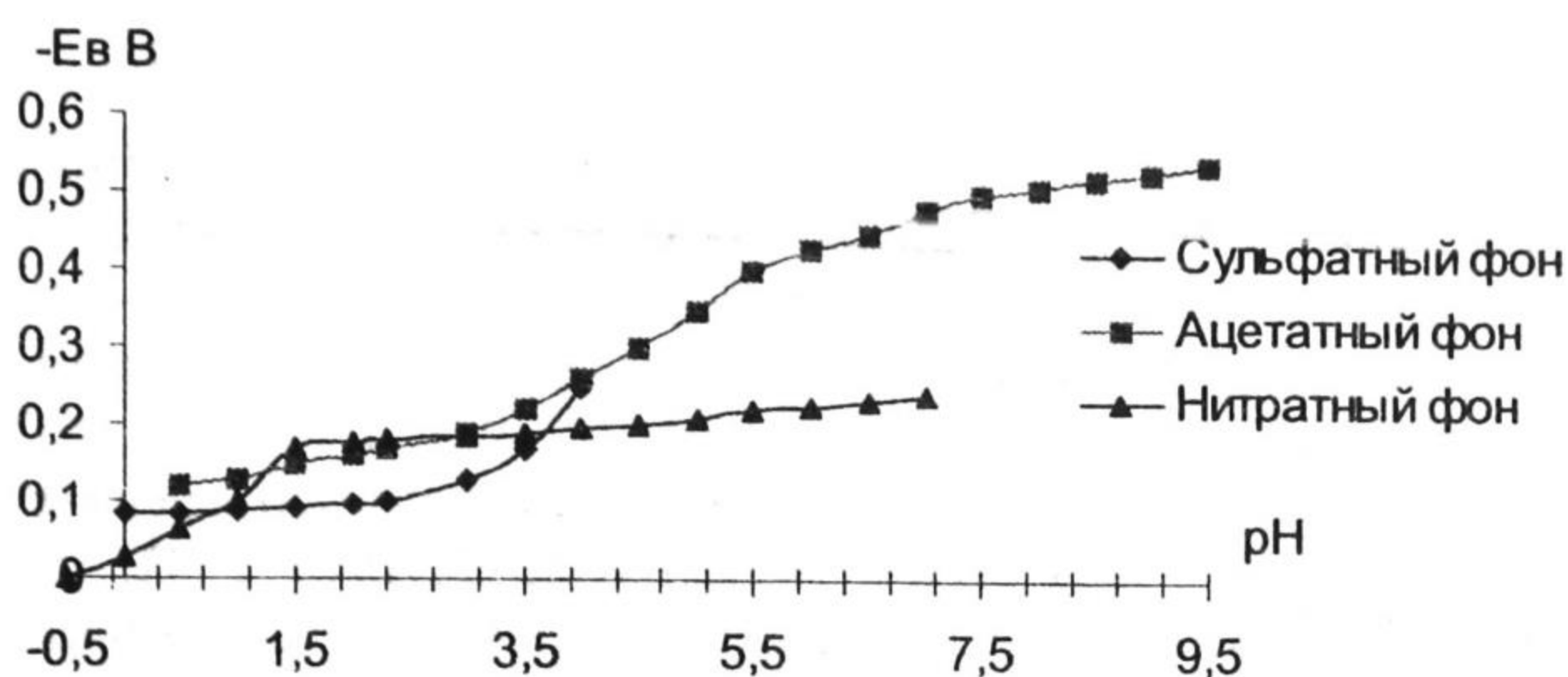


Рис. 4. Зависимость потенциала волны от рН среды

В зависимости величин тока и количества электричества (снятые при потенциале максимума в зависимости $I_p - E_p$ и оптимальном рН) от времени накопления селена могут быть использованы для повышения чувствительности и его определения. Они носят практически линейный характер, что указывает на стабильность процесса электронакопления. Для сульфатного и хлоридного фонов вначале наблюдается увеличение аналитического сигнала, а затем его стабилизация. Это связано с тем, что осаждающийся селен экранирует рабочую поверхность электрода, вследствие чего происходит изменение природы электрода и прекращение электроосаждения селена. На ацетатном и нитратном фоне по мере роста осадка не происходит существенного изменения поверхности по сравнению с меньшими временами накопления.

Зависимости величины тока и количества электричества селена от концентрации селенит-иона, сконцентрированного при оптимальных условиях имеют схожий характер с зависимостями величины тока и количества электричества селена от времени электролиза. Для ацетатного и нитратного фонов наблюдаются практически линейные зависимости, что может быть использовано в аналитических целях; для сульфатного и хлоридного фонов характерно вначале увеличение, а затем стабилизация аналитического сигнала, что может быть объяснено изменением характера процесса накопления на электроде.

Выводы

Изучено поведение селенит-иона в водных растворах на серебряном электроде в условиях вольтамперометрического метода.

Показано влияние природы фонового электролита на величину аналитического сигнала при разряде селенит-иона на поверхности электрода. Изучено влияние рН раствора электролита на процесс электроосаждения Se (IV) на различных фонах. Получены зависимости величин тока и количества электричества от потенциала электролиза, от времени накопления и концентрации деполяризатора.

Найдены оптимальные условия получения воспроизводимых аналитических сигналов, что можно использовать для определения Se (IV) в водных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан Б. Я., Ширяева О. А. Повышение чувствительности вектор-полярографического определения селенитов // ЖАХ. 1970. Т. 25. № 1. С. 185-186.

2. Торопова В. Ф., Поляков Ю. Н., Медведева Л. Н., Шиндина Л. Н. Определение малых количеств селена после концентрирования его на ртутном микроэлектроде с использованием химической реакции // ЖАХ. 1972. Т. 27. № 10. С. 2041–2045.
3. Трубачев А. В., Трубачева Л. В., Шумилова М. А., Шишкина Л. М. Одновременное вольтамперометрическое определение селена и теллура в кислых неорганических электролитах // ЖАХ. 1991. Т. 46. № 11. С. 2236–2240.
4. Крапивкина Т. А., Каламбет Г. А., Ройзенблат Е. М., Носачева В. В. Особенности инверсионно-вольтамперометрического определения селена на твердых электродах // ЖАХ. 1977. Т. 32. № 2. С. 293–297.
5. Каплин А. А., Портнягина Э. О. Электрохимическое концентрирование и определение микроколичеств селена в слоях пленок GaAs·Se методом инверсионной вольтамперометрии // ЖАХ. 1981. Т. 36. № 10. С. 1965–1970.
6. Горностаева Т. Д., Пронинин В. А. Определение селена в аффинированном серебре методом инверсионной вольтамперометрии // ЖАХ. 1981. Т. 36. № 2. С. 295–299.
7. Лунев М. И., Каменев А. И., Агасян П. К. К определению селена (IV) на графитовых электродах вольтамперометрическими методами // ЖАХ. 1976. Т. 31. № 8. С. 1476–1481.
8. Портнягина Э. О., Стромберг А. Г., Каплин А. А. Электрохимическое концентрирование селена в условиях метода инверсионной вольтамперометрии // ЖАХ. 1984. Т. 39. № 3. С. 493–497.
9. Кварацхелия Р. К., Кварацхелия Е. Р. Вольтамперометрия селенистой кислоты в водной и водно-органических средах // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 9. С. 1131–1135.

Нина Васильевна ВОРОНЦОВА –
доцент кафедры неорганической и
физической химии химического факультета,
кандидат химических наук

Татьяна Григорьевна ШИБЛЕВА –
доцент кафедры неорганической и
физической химии химического факультета,
кандидат химических наук

УДК 628.16

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ИЗ РЕКИ ТУРЫ

АННОТАЦИЯ. Исследованы окислительно-сорбционные способы очистки природной воды. Предложена оптимальная схема очистки, позволяющая снизить содержание в воде опасных для здоровья человека примесей до допустимых стандартами значений.

Oxidizing-sorption ways of clearing of natural water are investigated. The optimum circuit of the clearing is offered, that allows lowering the amount of impurity dangerous to health to the values defined by standards.

Природные поверхностные воды, в том числе вода из р. Туры, являющейся одним из основных источников водоснабжения г. Тюмени, содержат большое количество примесей, многие из которых опасны для здоровья человека. К числу таких примесей, попадающих в речную воду в результате бытовых и производственных сбросов, относятся тяжелые металлы (Pb, Cd, Fe, Mn, Cu и др.), нефтепродукты, фенолы, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно-активные вещества и т. п.