

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Никитин, А.А. Никитин

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: ktn17@yandex.ru

Рассмотрены особенности электролиза в сложных электролитах, например, морской воде для концентрирования тяжелых металлов, оценены потенциал и ток электролиза, баланс массопереноса ионов металлов и мешающее выделение молекулярного водорода. Проанализированы условия электролиза в ограниченном объеме электролита, при зондировании среды и проточных измерениях. Определены условия применения электролиза для аналитических измерений с целью концентрирования ингредиентов и последующего их количественного определения.

Исследование содержания тяжелых металлов в природных водах является важнейшей задачей общей экологической проблемы мониторинга природной среды с целью определения ее состояния и антропогенного воздействия.

Решение этой проблемы осуществляется методами аналитической химии с применением автоматизированных приборов, станций, носителей с различной методической ориентацией

Из методов аналитической химии пригодных для автоматизированных измерений, наибольшее применение находят электрохимические методы, позволяющие выполнять предварительное концентрирование и последующее определение малых концентраций ингредиентов в природной среде. [1 – 4]

Процесс концентрирования тяжелых металлов при электролизе природной воды является одним из эффективных и безопасных методов, обеспечивающих получение данных о следовых концентрациях ионов металлов на уровне ПДК и более низких концентрациях.

Применение этого метода сдерживается сложностью процесса концентрирования, влиянием множества факторов, определяющих метрологические характеристики процессов.

В публикации рассмотрены особенности применения электролиза для аналитических измерений при концентрировании тяжелых металлов из водной среды, возможности стабилизации процесса электролиза в случае использования проб природной воды ограниченного объема, при зондировании водной среды зондирующим прибором и в случае проточного электролизера с измерителем количества осажденных металлов на электрод.

Использование электролиза для концентрирования следовых количеств тяжелых металлов в водной среде имеет ряд существенных особенностей. Это связано с необходимостью обеспечения заданных количественных характеристик процессов восстановления ионов металлов и последующее аналитическое определение количества осажденных металлов.

Условия выделения металлов из электролита, ток электролиза создаются электрическим полем при поляризации электродов [1]. Восстановление ионов металлов из раствора при электролизе происходит при потенциалах электродов более отрицательных, чем равновесные значения потенциалов ионов, определяемые в соответствии с уравнением равновесных потенциалов (уравнением Нернста):

$$\varphi_j = \varphi_j^0 + [RT/(nF)] \ln c_j, \quad (1)$$

где φ_j^0 - стандартный потенциал осаждаемого иона металла;

R - газовая постоянная;

F - число Фарадея;

n - заряд иона (валентность);

c_j - активность иона (концентрация).

С учетом значений констант при $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$):

$$\varphi_j = \varphi_j^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_j. \quad (1a)$$

Для восстановления иона на катоде из чужеродного металла требуется некоторое перенапряжение, необходимое для преодо-

ления энергетических затрат образования новой фазы. Сдвиг потенциала $\Delta\varphi$ определяется активационной поляризацией в зависимости от плотности тока катода. В первом приближении $\Delta\varphi$ определяется уравнением электрохимической кинетики (уравнением Тафеля):

$$-\Delta\varphi = a + b \lg i_k, \quad (2)$$

где a и b – постоянные, i_k – плотность катодного тока.

Уравнение описывает поляризационную кривую $i_k(\varphi)$ при сдвиге потенциала катода от равновесного значения потенциала, соответствующего иона.

Для материала катода, выбранного в соответствии с рекомендациями [2], при осаждении металла в элементном состоянии величина a мала и постоянна. В этом случае $\Delta\varphi$ линейно зависит от $\lg i_k$. Коэффициент $b \cong RT/2nF \cong 0,118/n$, т.е. зависит от числа электронов n (валентности) при восстановлении иона, участвующего в элементарном акте электрохимической реакции.

С учетом концентрационной и активационной поляризации равновесные потенциалы ионов тяжелых металлов оказываются сдвинутыми в область отрицательных значений в соответствии с уравнениями (1а) и (2) по сравнению с значениями стандартных потенциалов металлов, приведенными в таблице 1, [3]. По этой причине для восстановления металлов необходимо устанавливать потенциал рабочего электрода на уровне -1,2 В, обеспечивая необходимый сдвиг потенциала восстановления от равновесного и ограничиваясь восстановлением металлов, имеющих стандартные потенциалы не более отрицательные, чем у цинка (-0,76 В).

Стабилизация потенциала восстановления является первым условием использования процессов электролиза для аналитических целей. Это стало возможным после изобретения трехэлектродной электрохимической системы [4], обеспечивающей потенциостатический режим работы индикаторного (рабочего) электрода, управление потенциалом этого электрода с помощью вспомогательного электрода и электрода

Таблица 1 – Электрохимический ряд напряжений металлов

Элемент	Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
Li	$\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3,05
K	$\text{K} \leftrightarrow \text{K}^+ + e^-$	-2,92
Ba	$\text{Ba} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	-2,90
Sr	$\text{Sr} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2e^-$	-2,89
Ca	$\text{Ca} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,87
Na	$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e^-$	-2,71
Mg	$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,36
Al	$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,66
Mn	$\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1,18
Zn	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,76
Cr	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0,74
Fe	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,44
Cd	$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,40
Co	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,28
Ni	$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,25
Sn	$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,14
Pb	$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,13
Fe	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$	-0,04
H	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,000
Cu	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0,34
Hg	$2\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0,79
Ag	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+0,80
Hg	$\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	+0,85
Au	$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1,50

сравнения, включенных в замкнутую систему регулирования. Электрод сравнения располагается вблизи рабочего электрода и контролирует его потенциал. В этом случае электрическое поле (необходимый отрицательный потенциал) стабилизируется в поверхностном электрическом слое рабочего электрода, где осуществляется процесс (электрохимическая реакция) восстановления ионов. При этом в объеме раствора отрицательный потенциал поля возрастает по направлению к вспомогательному электроду, обеспечивая ток электролиза.

Конкретная кинетика процессов определяется массопереносом заряженных частиц (ионов) в электрическом поле с учетом их диффузии и гидродинамики переноса (конвекции, перемешивания потока жидкости). Фарадеевский ток определяется массопереносом.

При переносе вещества в электролите, при прохождении тока через гальваническую цепь соблюдается баланс не только по зарядам, но и по реагирующим веществам.

Условие баланса по веществу для компонента может быть представлено в виде [1]:

$$J_j = v_j i / (nF). \quad (3)$$

Значение J_j , определяемое этим уравнением, — плотность стехиометрически необходимого потока вещества j в электролите при протекании электродной реакции в стационарных условиях. v_j — стехиометрический коэффициент.

В ходе электролиза концентрацию реагирующего вещества у поверхности электрода определяют миграция ионов в электрическом поле, диффузия (в сочетании с кинетикой электродных процессов), и гидродинамика потока жидкости (конвекция, перемешивание раствора или вращение электрода). Эти три основных механизма массопереноса влияют как на потенциал электролиза, так и на ток.

В реальных условиях баланс при прохождении тока обеспечивается за счет всех видов переноса вещества в электролите — миграции, диффузии и конвекции. В результате для каждого компонента растворенного вещества возникает миграционный J_{mj} и диффузионный J_{dj} потоки. Кроме того в жидких электролитах почти всегда возникают гидродинамические потоки жидкости вызывающие конвективные потоки растворенных компонентов реакции J_{kvj} . В отличие от миграционных и диффузионных потоков в конвективных потоках участвуют и незаряженные компоненты реакции. Плотность общего потока J_j частиц j — алгебраическая (векторная) сумма плотностей всех отдельных видов потоков:

$$J_j = J_{mj} + J_{dj} + J_{kvj}. \quad (4)$$

Потокам вещества соответствуют токи.

Миграционный ток зависит от числа переноса Z , восстанавливающейся или окисляющейся частицы: чем больше число переноса, тем большую долю тока переносит ион. Число переноса [4]:

$$Z_j = v_j i / (nF), \quad (5)$$

где c_j и λ_j — концентрация и эквивалентная электропроводность электрохимически активной частицы j . Индекс i отно-

сится к любой заряженной частице, имеющейся в растворе. Наличие фонового электролита, ионы которого не увеличивают тока, так как они не могут ни окисляться, ни восстанавливаться, уменьшает число переноса электрохимически активной частицы и, следовательно, влияет на выход по току восстанавливающихся ионов металлов. Это характерно для такого электролита как морская вода. Соленость воды, которая определяется наличием макроколичеств невосстанавливающихся ионов солей ($NaCl$, KCl и др.), влияющих на метрологические характеристики процесса электролиза, которые должны корректироваться в зависимости от наличия и концентрации фонового электролита.

Диффузионный ток определяется градиентом концентрации ионов с коэффициентом диффузии $D = KRT/nF$, где K — коэффициент зависящий от подвижности ионов растворенных веществ и растворителя. Т.к. подвижности ионов имеют один и тот же порядок, то K , а следовательно, и D мало зависят от состава раствора.

Гидродинамический режим работы электролизера необходимо стабилизировать. Конвективный гидродинамический ток электролиза зависит от скорости потока, условий перемешивания и движения электрода.

Как указывалось, при концентрировании возможно большего числа металлов для восстановления ионов малой концентрации из морской воды и других электролитов требуется устанавливать катодный потенциал равным $-1,2$ В. При таком потенциале электролиз сопровождается восстановлением водорода. Выделение водорода происходит в виде адсорбированных атомов на поверхности катода с образованием молекул. Выделение водорода происходит с некоторым перенапряжением $\Delta\phi$ зависящим от природы материала катода и плотности тока электролиза [1].

Электрохимическая кинетика, основанная на теории замедленного разряда, учитывающая строение двойного электрического слоя электрода, приложима к реакции восстановления водорода. Сдвиг потенциала $\Delta\phi$ определяется активационной поляризацией (2). Значения коэффициентов уравнения Тафеля при выделении водорода на катодах из различных материалов приве-

дены в таблице 2 [8]. Коэффициенты уравнения мало изменяются в зависимости от состава электролита и применимы для приближенных расчетов перенапряжения водорода на электроде.

Величина показателя рН раствора также влияет на перенапряжение водорода. В щелочных растворах перенапряжение уменьшается с ростом рН, в то время как в кислых растворах оно возрастает с ростом водородного показателя (рисунок 1) [8]. Имеется максимум при значениях рН от 7 до 8 ед., характерных для природных электролитов. Зависимость перенапряжения водорода от показателя рН аналогична и для других материалов катода. Для практических целей при концентрировании важно, что водородное перенапряжение относительно стабильно и незначительно снижается с ростом температуры — приблизительно на 2 – 4 мВ на 1° (для таких металлов, на которых перенапряжение велико).

Так, на ртутном электроде перенапряжение в 0,24 н. растворе серной кислоты снижается приблизительно на 0,2 В при нагреве от 20 до 80 °С.

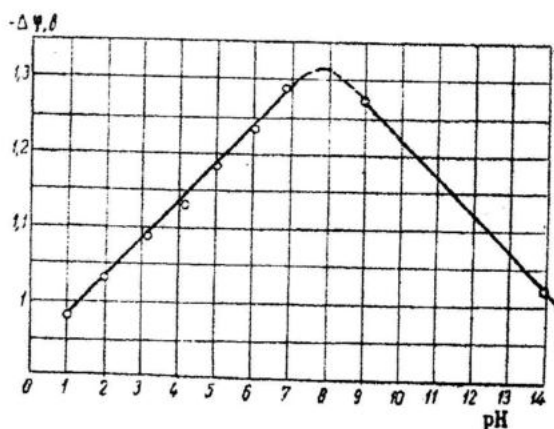


Рисунок 1 - Перенапряжение восстановления водорода на ртутном катоде при $i_k = 10^{-4}$ а/см² в зависимости от рН раствора.

Таблица 2 - Величина постоянных a и b (в вольтах) в уравнении Тафеля для реакции восстановления иона водорода на катоде из различных металлов

Материал электрода	Состав раствора	a	b
Свинец	1.0 н. H ₂ SO ₄	1.56	0.110
Галлий	1.7 н. H ₂ SO ₄	1.55	0.140
Ртуть	1.0 н. H ₂ SO ₄	1.415	0.113
	1.0 н. HCl	1.406	0.116
	1.0 н. KOH	1.51	0.105
Кадмий	1.3 н. H ₂ SO ₄	1.40	0.120
Цинк	1.0 н. H ₂ SO ₄	1.24	0.118
Олово	1.0 н. HCl	1.24	0.116
Медь	1.0 н. H ₂ SO ₄	0.80	0.115
Серебро	1.0 н. HCl	0.95	0.116
	5.0 н. H ₂ SO ₄	0.95	0.13
Железо	1.0 н. HCl	0.70	0.125
	2.0 н. NaOH	0.76	0.112
Никель	0.11 н. NaOH	0.64	0.100
Кобальт	1.0 н. HCl	0.62	0.140
Палладий	1.1 н. KOH	0.53	0.130
Вольфрам	1.0 н. HCl	0.23	0.040
	5.0 н. HCl	0.55	0.11
Платина (гладкая)	1.0 н. HCl	0.1	0.13
	1.0 н. NaOH+1.5 н. Na ₂ SO ₄	0.31	0.097

Выделение молекулярного водорода является значительным дестабилизирующим фактором, из-за экранирующего действия молекул водорода на электроде. Молекулы водорода обычно удаляют с катода механически. Это необходимо учитывать при использовании процессов электролиза для аналитических целей.

Некоторые особенности электролиза тяжелых металлов определяются возможными конструктивными решениями построения электролизеров для различных методических применений.

На рисунке 2 а приведена схема ячейки, которую применяют для обработки проб. для малых объемов электролитов.

Электролиз проводится в ограниченном объеме электролита в потенциостатическом режиме, используются трехэлектродная электрохимическая система. При электролизе по мере накопления металлов на рабочем электроде концентрация металлов в растворе уменьшается. В ячейке накапливаются продукты электролиза. При выделении водорода ощелачивается пространство вокруг катода, значение рН увеличивается и появляется возможность образования гидроксидов металлов, что нарушает процесс электролиза.

Для устранения экранирующего действия выделяющегося водорода на катоде необходимо интенсивное принудительное перемешивание раствора или использование вращающегося (вибрирующего) электрода.

На рисунке 2 б приведена схема электролизера зондирующего прибора. При зондировании происходит обтекание сен-

сорной системы электродов потоком жидкости со скоростью зондирования. Процесс электролиза происходит при температуре равной температуре окружающей среды. Скорость обтекания раствора зависит от режима зондирования. Температуру, электропроводность среды и скорость обтекания необходимо измерять и корректировать характеристики электролизера. Экранирующее действие выделения водорода в этом случае устраняется при интенсивном обтекании электродов набегающим потоком жидкости.

На рисунке 2 в приведена схема проточного электролизера, в котором поток электролита обеспечивается помпой. Проточная концентрирующая система может применяться как в стационарных условиях лабораторий, так и в полевых условиях, на судах, платформах.

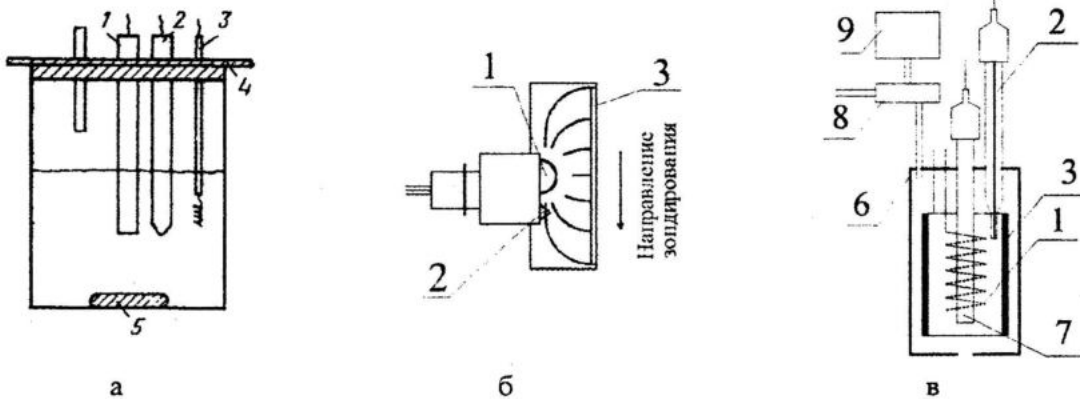


Рисунок 2 - Схемы устройств для электролиза жидкости

- 1 - рабочий электрод; 2 - электрод сравнения; 3 - вспомогательный электрод;
 4 - крышка; 5 - мешалка; 6 - корпус; 7 - второй рабочий электрод;
 8 - помпа; 9 - электродвигатель

Существенным дестабилизирующим фактором при концентрировании тяжелых металлов методом электролиза является выделение водорода, которое создает экранирование рабочего электрода проточной ячейки. В этом случае при относительно слабом потоке жидкости механические методы удаления молекулярного водорода с рабочего электрода не обеспечивают необходимой стабильности процесса электролиза. Поэтому в проточной ячейке целесообразно применение двух рабочих электродов, изготовленных из материалов, имеющих различное перенапряжение водорода [5]. Это позволяет разделить потоки ионов металлов и протонов (ионов водорода) по

двум разным электродам и ослабить дестабилизирующее экранирующее влияние выделяющихся молекул газа на поверхности рабочего электрода, который предназначен для концентрации ионов металлов. Например, в качестве катодов, электрически соединенных вместе, используются два электрода - графитовый и цинковый, на которых выделение водорода происходит с разными перенапряжениями, см. таблицу 2, и экранирование цинкового электрода молекулами газа уменьшается. Применение двух рабочих электродов, изготовленных из материалов, имеющих различные перенапряжения водорода возможно и в ячейке огра-

ниченного объема и при зондирующем варианте электролизера.

Из-за сложности электрохимических процессов электролиза проверка работы и эффективности концентрирования тяжелых металлов рассмотренными устройствами может быть выполнена только экспериментально с использованием известных методов амперометрии и хронопотенциометрии для окисления концентрата и получения аналитических сигналов, пропорциональных количеству каждого металла осажденного при электролизе [4, 6].

Определение метрологических характеристик электролизеров (коэффициентов концентрирования, градуировочных характеристик, пределов обнаружения) целесообразно выполнять с применением метрологически обеспеченных Государственных стандартных образцов состава ионов металлов [7] в контролируемых условиях.

Результаты и выводы

Рассмотрены особенности процесса электролиза для концентрирования тяжелых металлов в сложных природных и техногенных электролитах.

Определена возможность использования электролиза для аналитических целей при концентрировании тяжелых металлов в контролируемых условиях при экспериментальном определении метрологических характеристик по стандартным растворам.

Раскрыты основные дестабилизирующие факторы на работу электролизера, на выход элементов при концентрировании.

Показана необходимость использования трехэлектродной потенциостатической системы для стабилизации потенциала слоя жидкости у поверхности рабочего электрода, в котором происходят электрохимические реакции.

Рассмотрены составляющие массопереноса (тока) электролиза для ионов в сложном электролите, в зависимости от состава электролита, температуры, диффузии ионов, скорости перемешивания раствора. Показаны пути стабилизации, пути устранения этих влияний на процессы электролиза.

Показано дестабилизирующее, экранирующее влияние восстановления водорода на процесс осаждения ионов металла, рассмотрены пути ослабления влияния газовой фазы на процесс концентрирования.

Для ослабления экранирующего действия молекулярного водорода предложен способ использования двух рабочих электродов из материалов с различными перепадами напряжений восстановления водорода.

Рассмотрены варианты построения электролизеров с ограниченным объемом электролита, для зондирования среды и проточного анализа.

Использование электролиза для концентрирования следовых количеств тяжелых металлов перспективно в дальнейших разработках при автоматизации комплексных экологических исследований, разработке новых автономных и обслуживаемых станций для контроля окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – С. 29-67.
- 2 Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. – С. 65-125.
- 3 Грилихес М.С., Демин В.А. К вопросу о метрологических характеристиках инверсионного электроаналитического определения тяжелых металлов. Журнал аналитической химии, АН России, 1995, том 50, №12, С 1238-1242.
- 4 Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1983. – С. 287-311.
- 5 Заявка № 2001117758 от 13.11.01 г. на выдачу патента Украины на изобретение «Способ инверсионного вольтамперометрического определения концентрации ионов в растворе». Авторы Никитин А.В., Никитин А.А.
- 6 Никитин А.В. Методика обработки полярографических вольтамперограмм при измерении концентрации тяжелых металлов. Сборник трудов МГИ НАН Украины Под ред. д.т.н. Гайского В.А. Севастополь, 1995.
- 7 Инструкция по применению Государственных стандартных образцов состава растворов ионов металлов и неметаллов. СКБ с ОП ФХИ АН Украины, Одесса 1991 г.
- 8 Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970. – С. 95-99, 425-436.