

Винахід стосується до галузі електрохімії та призначений для аналітичних вимірів концентрації іонів у різних середовищах для виробничих, хімічних, біохімічних, медичних і інших цілей, у тому числі природоохоронних та екологічних.

Відомі способи виміру концентрації іонів у розчині [1, 2, 3], що включають електроліз (нагромадження) твердої фази на електроді.

Такі ознаки аналогів, як нагромадження (електроосадження) та електророзчинення твердої фази збігаються з істотними ознаками заявленого винаходу.

Недоліком аналогів є такий.

Під час електролізу на електроді виділяється тверда фаза і газ, що екранує робочий електрод і перешкоджає осажденню твердої фази. Для вилучення газової фази використовуються різні механічні засоби - інтенсивне перемішування, установлення електрода в потоці, виконання електродів обертовими, що вмочаються, вібруючими, струшуючими, що капають тощо.

Цими методами дія пухирців газу, що екранує, усувається тільки частково, а при інтенсивному виділенні газу зменшення ефекту, що екранує, незначно.

Прототипом винаходу є спосіб, закладений в основі роботи пристрою для визначення концентрації іонів важких і токсичних елементів [4].

Такі ознаки прототипу, як електроліз розчину, що супроводжується нагромадженням твердої фази на електроді та наступне електророзчинення осаду з вимірюванням аналітичного сигналу збігаються з істотними ознаками заявленого винаходу.

Прототипові властиво такі недоліки. На робочому електроді при електролізі виділяється одночасно тверда і газова фаза, наприклад, метали і водень. Пухирці газу, що виділяються, екранують електрод, обмежують доступ розчину до електрода. У потоці відбувається знос пухирців газу і частково зменшується екранування електрода, що залежить від швидкості потоку. Виділення твердої фази залежить від цього екранування. Нерівномірність виділення пухирців газу і залежність його від швидкості і типу потоку роблять низкою відтворюваність результатів і збільшують погрішність вимірів.

В основу винаходу поставлена задача визначення концентрації іонів у розчині, при якому за рахунок використання двох робочих електродів, що мають різну перенапругу виділення газів, усувається екранування пухирцями газу робочого електрода.

Зазначений технічний результат забезпечує підвищення точності аналітичних вимірів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі інверсійного вольт-амперометричного визначення концентрації іонів у розчині, який полягає в тому, що проводять електроліз розчину, що супроводжується нагромадженням твердої фази на електроді, та наступне електророзчинення осаду з вимірюванням аналітичного сигналу, особливість полягає в тім, що при електролізі використовують два робочих електрода, виконані з матеріалів, що мають різну перенапругу виділення газу, а електророзчинення твердої фази роблять з електрода з більшою перенапругою виділення газу.

Зазначена сукупність ознак забезпечує появу нової технічної властивості - на одному робочому електроді з великою перенапругою виділення газу виділяється тверда фаза, а на іншому робочому електроді з меншою перенапругою виділення газу виділяється сам газ. Цим усувається екранування пухирцями газу робочого електрода, на якому виділяється тверда фаза. Ця властивість особливо виявляється при малих (слідових) концентраціях вимірюваного компонента.

Застосування двох робочих електродів для роздільного виділення твердої і газоподібної фази речовин на різні електроди дозволяє усунути вплив дії пухирців газу, що екранує, при осажденні твердої фази і зробити процес осаждення більш стабільним, що не залежить від швидкості потоку, від кількості газу, що виділилося, від форми і характеру руху електрода, що підвищує точність і відтворюваність результатів виміру.

Крім того, забезпечується можливість збільшення припустимого струму електролізу, що збільшує кількість іонів, що накопичуються. Це скорочує час концентрування компонента до рівня, при якому можна використовувати електроаналітичні методи визначення кількості обложеної твердої фази вимірюваного компонента. У такий спосіб збільшуються швидкодія способу і межа виявлення іонів, що осаджуються.

Вольтамперометричне визначення концентрації іонів у розчині зводиться до електролізу розчину для нагромадження твердої фази на електроді і наступному електророзчиненню осаду для одержання аналітичних сигналів, функціонально зв'язаних з концентрацією іонів розчину.

Електроліз розчину і нагромадження твердої фази супроводжується виділенням газу на робочому електроді, пухирці якого екранують електрод. Щоб виключити ефект екранування електрода, на якому накопичується тверда фаза, використовують другий робочий електрод, матеріал якого має меншу перенапругу виділення газу. У цьому випадку тверда фаза виділяється на електроді з великою перенапругою виділення газу, а сам газ виділяється на робочому електроді з меншою перенапругою виділення газу й ефект екранування виключається чи частково чи цілком у залежності від того, наскільки матеріали електродів відрізняються по перенапрузі газу, що виділяється.

При електролізі робочі електроди з'єднані разом електрично, а при електророзчиненні робочий електрод, на якому виділявся газ, відключений і виробляється розчинення твердої фази з робочого електрода, на якому виділилася тверда фаза.

Для електророзчинення використовують відомі електроаналітичні методи [1, 2, 3].

Сутність заявленого способу можна пояснити на прикладі визначення концентрації іонів у важких металах (міді, свинцю, кадмію й ін.) за допомогою проточного вимірювального пристрою, схема якого приведена на Фіг.

До складу пристрою входить корпус 1, помпа 2 для створення потоку води, електродвигун 3 приводи помпи. Усередині корпусу укріплений електрод порівняння 4 з убудованим сольовим містком, перший робочий електрод 5, виконаний, наприклад, у виді порожнього циліндра з графіту, другий робочий електрод 6, виконаний, наприклад, у вигляді сітки з амальгованого цинку, і допоміжний електрод 7.

Робота проточного вимірювального пристрою відбувається таким чином. Вода, у якій вимірюється концентрація важких металів, надходить через вхідний отвір 8 у нижній частині корпусу й омиває допоміжний електрод 7 і два робочих електрода 5 і 6. Для контролю потенціалу робочих електродів поблизу

них встановлений електрод порівняння 4. Електроди підключені до потенціостату, що забезпечує керування потенціалом (поляризацією) робочих електродів.

При електролізі на першому робочому електроді 5 виділяється газ, що віддаляється разом з потоком води за допомогою помпи. На другому робочому електроді 6 осаджується тверда фаза.

Електророзчинення осадів виробляється з другого робочого електрода 6 при відключеному першому робочому електроді 5.

Відповідно до винаходу на робочих електродах можливе нагромадження як катіонів, так і аніонів при відповідному виборі матеріалів електродів і використанні їх як катод або анод шляхом подачі відповідного потенціалу.

Для осадження катіонів при одночасному виділенні водню матеріали робочих електродів вибираються з урахуванням величини перенапруги водню відповідно до рівняння Тафеля [5, 6]  $\eta = a + b \lg i$ . Величини  $a$  і  $b$  - константи рівняння, що залежать від природи металу. Константа  $a$  відповідає перенапрузі водню і не залежить від щільності струму, константа  $b$  дає зміну перенапруги при зміні щільності струму  $i$ .

Значення констант для різних матеріалів електродів приведені, наприклад, у [5, с.353, табл.44] і [6, с.94, табл.3 і табл. на с.156]. Для осадження іонів металів використовується робочий електрод 6, наприклад, з амальгамованого цинку з більшою перенапругою водню (константа  $a=1,41\text{В}$ ,  $b=0,116\text{В}$ ). Для виділення водню використовується електрод 5, виконаний, наприклад, із графіту або нікелю - матеріалів з меншою перенапругою водню ( $a=0,63\text{У}$ ,  $b=0,11\text{У}$ ).

Аналогічно для осадження аніонів на анодах при одночасному виділенні кисню або хлору використовуються робочі електроди, які мають різну перенапругу кисню або хлору.

Вплив матеріалу електрода і складу розчину на кисневу перенапругу приведені, наприклад, у [5, с.385, табл.46]. У цьому випадку доцільно вибирати для робочого електрода 6, призначеного для осадження аніонів - матеріал свинець ( $a=1,10\text{В}$ ,  $b \approx 0$ ),  $b$  мало порівняно з  $a$  і практично не відбивається на перенапругу кисню. Для виділення кисню на електроді 5 можна використовувати матеріал електрода - нікель ( $a=0,35\text{В}$ ,  $b \approx 0$ ). Залежність перенапруги кисню по рівнянню Тафеля для свинцевого і нікелевого електродів приведені, наприклад, у [5, с.384, мал.74].

Перенапруга кисню на свинці значно більше, ніж на нікелі і дозволяє розділити виділення кисню й осадження аніонів на різних робочих електродах (анодах) і усунути вплив газу, що заважає, (який дестабілізує процес електролізу) на осадження аніонів.

Таким чином виділення газу можна локалізувати на одному електроді, а осадження іонів - на іншому.

Заявником здійснена порівняльна оцінка впливу водню в процесі осадження металу у випадку використання одного робочого електрода й у випадку, як заявлене, використання двох робочих електродів. Вивчення проведене за допомогою методики електролізу з застосуванням набору зразків складу розчинів, атестованих по процедурі готування ДСТУ 8.315-97.

Застосування набору зразків дозволяє оцінювати внесок у систематичну складову погрішності вимірів кожного фактора методики, що впливає. Для вивчення способу з застосуванням двох робочих електродів використовувався процес електролізу при контрольованому потенціалі, рівному  $-1,2\text{В}$ , необхідному, звичайно, при осадженні металів  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cu}$ . Потенціал установлювався потенціостатом за допомогою допоміжного електрода. При такому потенціалі ( $-1,2\text{В}$ ) виділяється і водень, що створює перешкоди для осадження металів (екранування електрода, пухкість осаду і ін., зазначені в [7] і інших джерелах) у випадку застосування одного робочого електрода.

Застосування двох робочих електродів дозволяє локалізувати виділення водню на одному електроді, який виконаний матеріалу, що має меншу перенапругу водню, тобто на графітовому робочому електроді 5, Фіг.

Відновлення металів відбувається на іншому робочому електроді 6, з більшою перенапругою водню (амальгамований цинк). Як фоновий електроліт при електролізі використовувався розчин  $\text{NaCl}$   $\text{XCl}$  із концентрацією  $18\text{г/л}$  у бидистильорованій воді, яка подкислена  $\text{HCl}$   $\text{XCl}$  до  $\text{pH}=2$ . Використовувалися наступні зразки складу розчину іонів металів виробництва СКБ ФХИ м. Одеса: кадмій ГСО 5222-90; кобальт ГСО 5223-90; свинець ГСО 6077-91; мідь ГСО 6073-91.

Для готування електроліту зі вмістом металу  $1\text{мг}$  кожен стандартний розчин об'ємом  $1\text{мл}$ , що містить  $1\text{мг}$  металу, додавався у фоновий розчин об'ємом  $50\text{мл}$ .

Електроліз кожного приготовленого розчину проводився  $5\text{хв}$ . Кількість нагромадженого металу визначалася при анодному розчиненні металу з лінійним розгорненням потенціалу і записом струму розчинення у вигляді вольтамперограми. Амплітуда хвилі струму - аналітичний сигнал - пропорційна кількості нагромадженого металу.

Після проведення електролізу й одержання аналітичних сигналів робочі електроди піддавалися анодній регенерації, всі осади розчинялися і пристрій промивався бидистильованою водою перед роботою з іншим металом.

Результати перевірки електродів при електролізі приведені в таблиці. При використанні одного електрода водень екранує його і кількість нагромадженого металу менше. Аналітичні сигнали менше, мають значний розкид по величині. У цьому випадку кадмій не вдається знайти. Про труднощі при осадженні кадмію разом з воднем указувалося, наприклад, у [7]. При використанні двох робочих електродів розкид аналітичних сигналів, отриманих окислюванням осаджених металів менше, і вони мають більшу абсолютну величину. Це вказує на стабілізацію процесу електролізу і зниження дестабілізуючого впливу виділення газу при використанні двох робочих електродів, як заявлено.

Таблиця

Результати перевірки роботи електродів

Умови проведення електролізу	Аналітичний сигнал, мка, *			
	Cd	Co	Pb	Cu

Один рабочий электрод	-	60	40	150
Два рабочих электрода	40	160	110	220
* пропорційний кількості металу, осадженого на електроді у часі електролізу				

Використані джерела інформації

1. Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1983. - с.287-311.
2. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электро-аналитические методы. М.: Химия, 1988. - с.65-125.
3. Форман Д., Стокуэлл П. Автоматический химический анализ. - М.: Мир, 1978. - с.274-312.
4. Патент РФ на изобретение № 2045056, RU БИ № 27, 27.09.95, с. 270 - прототип.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1969. - с.349-391.
6. Фрумкин А.Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1987. - с.92-95, 156.
7. Гончарова Н.И., Коваленко П.Н. и Багдасаров К.Н. Изучение микроструктуры кадмия и условий и его определения электролизом. ЖАХ том 19, вып.6, 1964г. с.671-676.

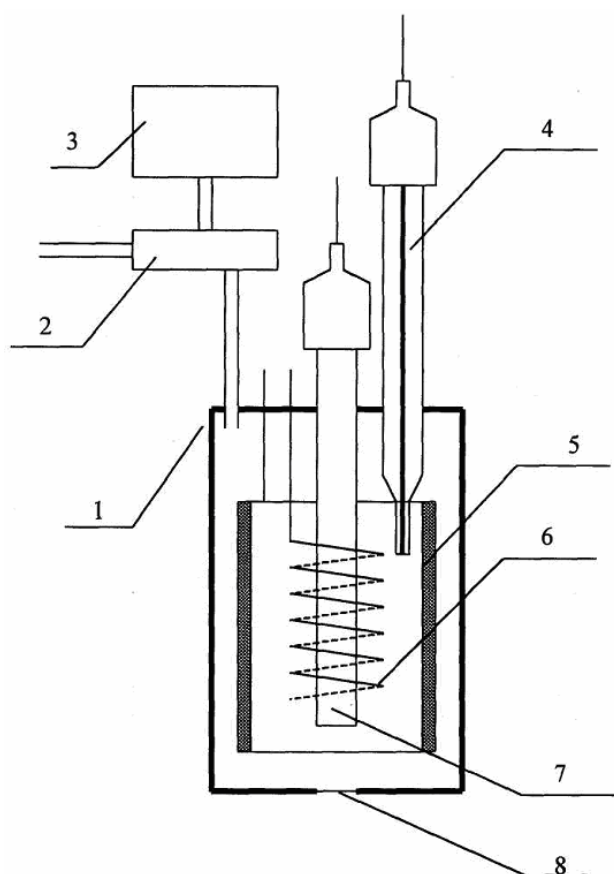


Fig.