

ИССЛЕДОВАНИЕ СВИНЕЦСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ НИОБАТОВ

Устюгова И.С., Колотыгин В.А., Подкорытов А.Л.
Уральский государственный университет, Екатеринбург

Одним из экспрессных и надежных методов анализа водных объектов является ионометрия, развитие которой связано с внедрением новых ионоселективных электродов в практику потенциометрического анализа. Большое значение приобретает поиск новых электродноактивных материалов для создания мембран ИСЭ на основе сложных оксидов и их всесторонняя электрохимическая аттестация.

Работа посвящена изучению электродноактивных свойств свинец-содержащих сложных ниобатов составов $Pb_3NiNb_2O_9$, $Pb_{1,8}Me_{0,2}Nb_2O_7$ ($Me = Sr, Ba$). На их основе изготовлены пленочные электроды с твердым контактом. Изучены основные электрохимические характеристики электродов и возможность титриметрического определения свинца с их использованием.

Область линейности ОЭФ для электрода с мембраной на основе $Pb_3NiNb_2O_9$ составляет $10^{-4} - 10^{-1}$ моль/л. Анионный характер ОЭФ может быть обусловлен конструкционными особенностями электродов, а также возможным влиянием нитрат-ионов на равновесный потенциал. Крутизна ОЭФ в большинстве случаев понижается с уменьшением pH, что может свидетельствовать о влиянии ионов H^+ и NO_3^- на равновесный потенциал и, таким образом, на подавление ими отклика на присутствие Pb^{2+} . В области pH 3,0 – 3,5 значение крутизны, как правило, приближается к теоретической величине для двухзарядных ионов.

Электроды с мембранами на основе $Pb_3NiNb_2O_9$ испытаны в качестве индикаторных в методе потенциометрического титрования. Оптимальным титрантом является раствор хромата калия.

Изучено влияние мешающих ионов на потенциал при титровании раствором K_2CrO_4 с индикаторным электродом на основе $Pb_3NiNb_2O_9$. Вид кривой до точки эквивалентности при внесении мешающих ионов изменяется. Его изменение тем сильнее, чем больше содержание мешающих ионов по сравнению с концентрацией ионов свинца. После точки эквивалентности подобных изменений не наблюдается по сравнению с системой без мешающих ионов. Возможно определение свинца в присутствии 20-кратного избытка ионов K^+ , Na^+ и Ni^{2+} . При наличии в растворе ионов Ba^{2+} на кривой титрования наблюдается два перегиба, порядок их появления соответствует произведениям растворимости $PbCrO_4$ и $BaCrO_4$. Данный метод позволяет анализировать сложные объекты с высоким содержанием свинца.

Электроды с мембранами на основе $\text{Pb}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_7$ можно использовать в методе потенциометрического титрования раствором сульфата калия K_2SO_4 . Пяти – десяти - кратные избытки ионов щелочных металлов, аммония, никеля и меди не искажают форму кривой титрования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Mo И V НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Абрамова О.С., Булдакова Л.Ю., Курбатов Д.И., Янченко М.Ю.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Молибден и ванадий применяют в производстве коррозионностойких жаропрочными легированных сталей. Соединения молибдена и ванадия широко используют в качестве катализаторов химических реакций, пигментов, компонентов глазурей. Контроль содержания молибдена и ванадия является важной задачей. Вольтамперометрический метод анализа и исследования является простым, удобным, экспрессным и весьма перспективным, поскольку зачастую не требует разделения смеси.

Методики вольтамперометрического определения многих элементов в большинстве случаев разработаны для ртутного электрода, для него изучены процессы окисления/восстановления, но в настоящее время применение подобных методик затруднено вследствие отказа от свободной ртути. Очевидно, что процессы, проходящие на поверхности ртути, резко отличаются от процессов, идущих на твердой поверхности, поэтому ставится актуальная задача изучить вольтамперометрические характеристики молибдена и ванадия на поверхности твердого электрода (стеклоуглерод) для последующей разработки методики их определения. Эти элементы склонны к образованию кислородных соединений, легко гидролизуются даже в кислых средах с образованием оксосоединений.

Найдено, что в умеренно кислой среде на фоне сульфат-иона молибдат-ион дает хорошо выраженную и воспроизводимую катодно-анодную волну при потенциале -0,5 В и -0,2 В соответственно. Высота и форма волны не зависит от концентрации фоновой электролита в широком диапазоне концентраций. Изучена зависимость высоты пика от pH среды и установлено, что максимальная высота волны восстановления наблюдается в интервале pH от 1,5 до 2,5.

В умеренно кислой среде на фоне сульфат-иона ванадий дает хорошо выраженную и воспроизводимую катодную волну при потенциале +0,3 В и анодную при +0,6 В. Процесс восстановления ванадат-иона носит диффузионный характер. Построен градуировочный график для