



Кудряшов Давид Валерьевич

“Выбор оптимальных условий количественного электрохимического определения феррата (VI) натрия в водных средах”

Научный руководитель:
доцент, кандидат
физико–математических наук
Панчук Виталий Владимирович



- Обоснование актуальности работы
- Синтез ферратов
- Амперометрическое титрование
- Циклическая вольтамперометрия
- Кулонометрическое титрование
- Заключение





Ферраты – группа соединений, в которых железо находится в высоких степенях окисления (+4,+5,+6,+8). Особенностью ферратов является высокая окислительная способность.

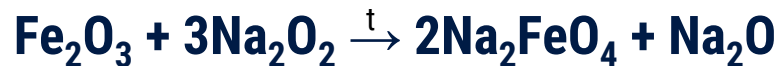
Чем обусловлен интерес к ферратам в качестве реагентов для очистки воды ?

- Высокая окислительная способность по сравнению с используемыми реагентами-окислителями.
- Недостатки применяемых в настоящее время реагентов.
- Образование безопасного коагулянта в ходе восстановления иона феррата (VI) :
$$4\text{FeO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$$

Формула	Окислительный потенциал, В
Na_2FeO_4	2,2
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
KMnO_4	1,7
HClO	1,49
Br_2	0,94
I_2	0,54



1. Окисление соединений железа с помощью твердых окислителей при нагревании:



2. Окисление соединений железа в щелочной среде с использованием сильных окислителей:



3. Электрохимический метод:



Преимущества электролизного получения феррата:

✓ Безопасность.

✓ Простота.

✓ Возможность автоматизации.



Процессы, происходящие в электролизёре:

- На аноде:



- На катоде:



- Суммарная реакция:



- Также в анодной области происходит побочный процесс:

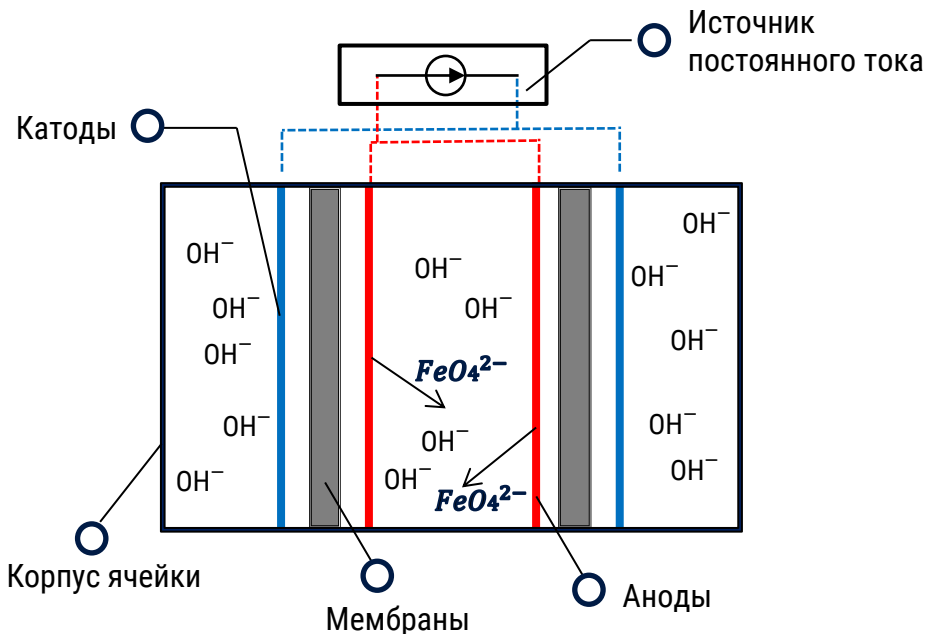


Схема мембранного электролизёра



Параметры синтеза:

- Плотность тока – 200 мА/см²
- Напряжение – от 5,8 до 6,2 В
- Аноды – из электротехнической стали.
- Катоды – из нержавеющей стали.
- Мембрана – флерион 811.
- Время электролиза – 15 мин.

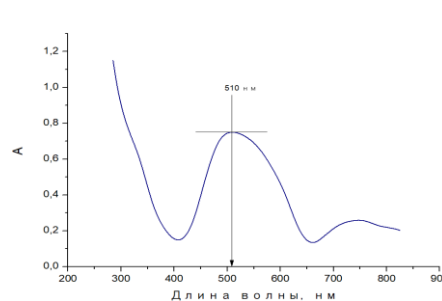


Фото мембранного электролизера.

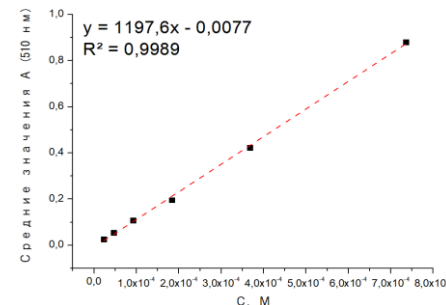
Определение концентрации:

- Максимум поглощения: $\lambda = 510$ нм
- Коэффициент молярного светопоглощения:

$$\varepsilon = (1150 \pm 25) [\text{M}^{-1} \times \text{см}^{-1}]$$



Спектр поглощения феррата (VI) натрия



Характер зависимости оптической плотности от концентрации

$$C \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] = \frac{A}{\varepsilon [\text{M}^{-1} \times \text{см}^{-1}] \cdot l [\text{СМ}]}$$

$$l = (10 \pm 1) \text{ мм}$$



Проблемы

- Недостаточные пределы определения →
- Мониторинг хода синтеза в реальном времени →
- Отсутствие стандартных образцов →

Решения

- Амперометрическое титрование в коммутационном режиме
- Циклическая вольтамперометрия
- Кулонометрия



Цель:

Оценка аналитических возможностей электрохимических методов анализа для изучения и оптимизации процесса электролизного синтеза ферратов.

Задачи работы:

1. Обзор научной литературы, посвященной способам качественного и количественно определения ферратов натрия.
2. Оценка аналитических возможностей коммутационного амперометрического титрования для определения малых концентраций феррата (VI) натрия.
3. Оценка возможностей ЦВА для качественного и полуколичественного анализа раствора феррата (VI) натрия.
4. Оценка аналитических возможностей кулонометрии для количественного определения феррата (VI) натрия.

Амперометрическое титрование в коммутационном режиме



Коммутационная амперометрия – метод, в котором аналитическим сигналом является сумма диффузионного тока и тока, идущего на заряджение ДЭС.

Оптимизируемые параметры :

Концентрация фонового
электролита

Скорость вращения электрода

Влияние растворенного
кислорода

Потенциал детектирования тока

Концентрация фонового электролита



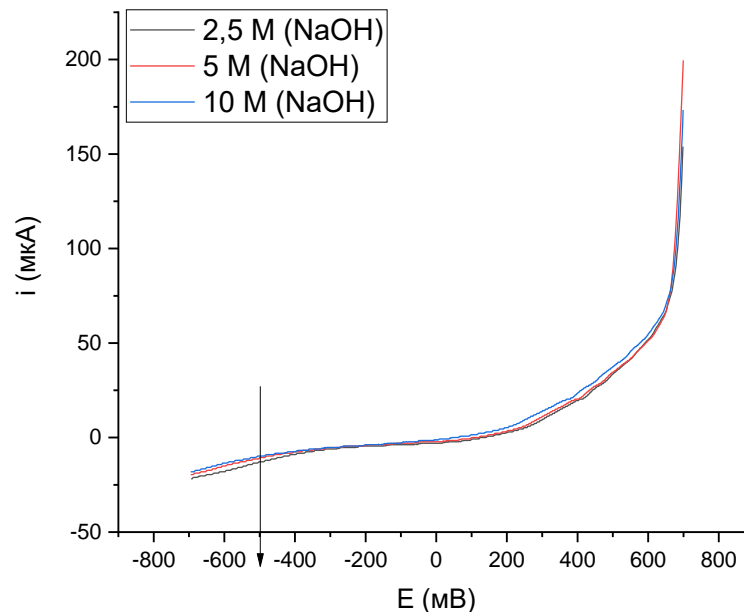
Условия:

Электрохимическая ячейка –
трехэлектродная

Рабочий электрод –
стеклоуглеродный ВДЭ

Электрод сравнения – хлорид
серебряный

Вспомогательный электрод –
платиновый стержень

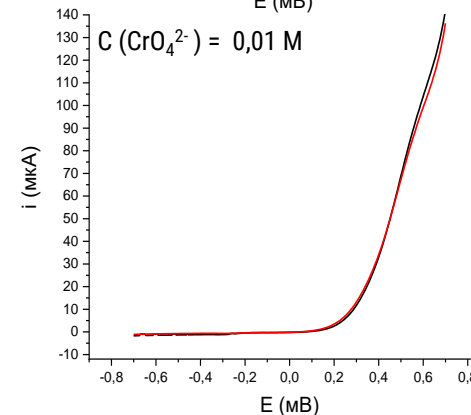
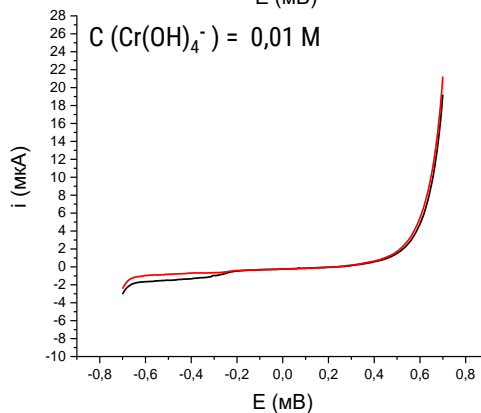
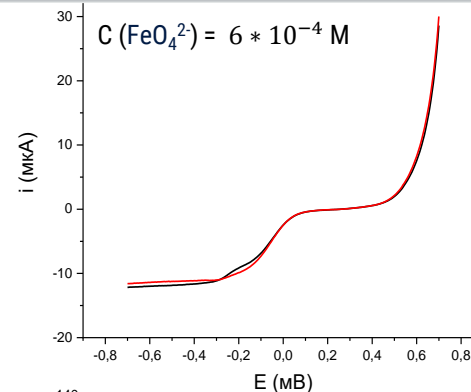
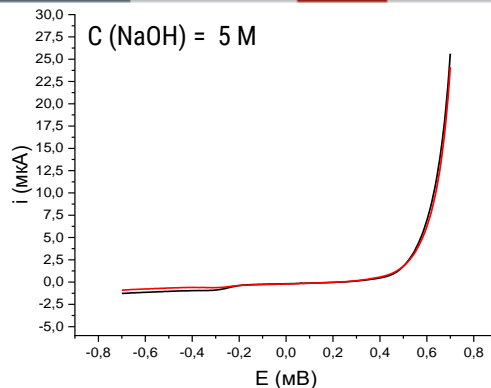
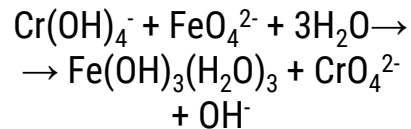


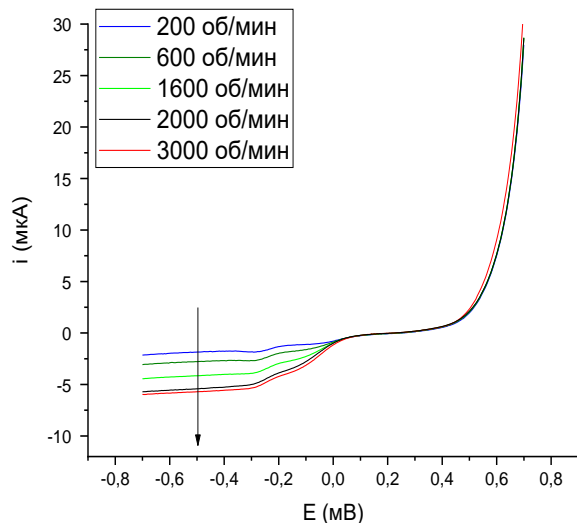
Вольтамперограммы в растворах NaOH
различной концентрации

Влияние растворенного кислорода

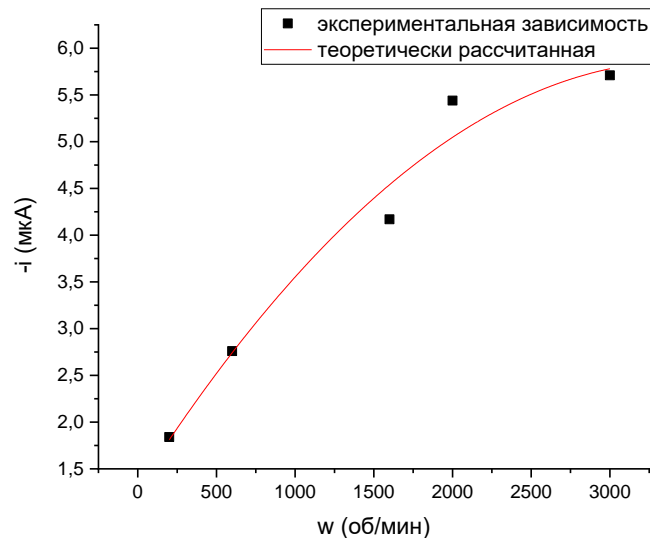


Красные линии – с продувкой инертным газом, черные – без





Вольтамперограммы в растворе феррата (VI) при различных скоростях вращения электрода



Зависимость аналитического сигнала от скорости вращения электрода



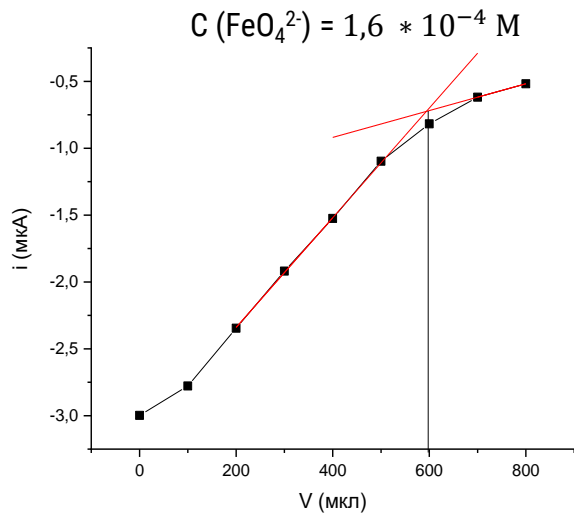
Отсутствие продувки
инертным газом

Концентрация фонового
электролита:
5 М

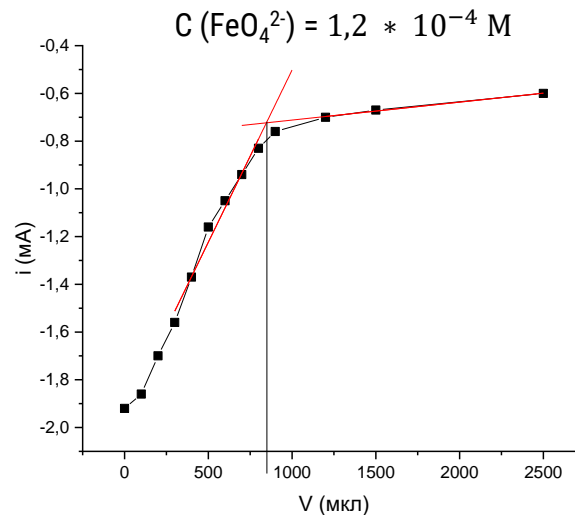
Скорость вращения
рабочего электрода:
2000 об/мин

Потенциал
детектирования тока:
-0,5 В

Амперометрическое титрование

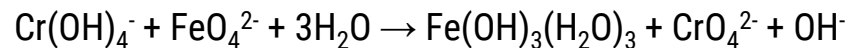


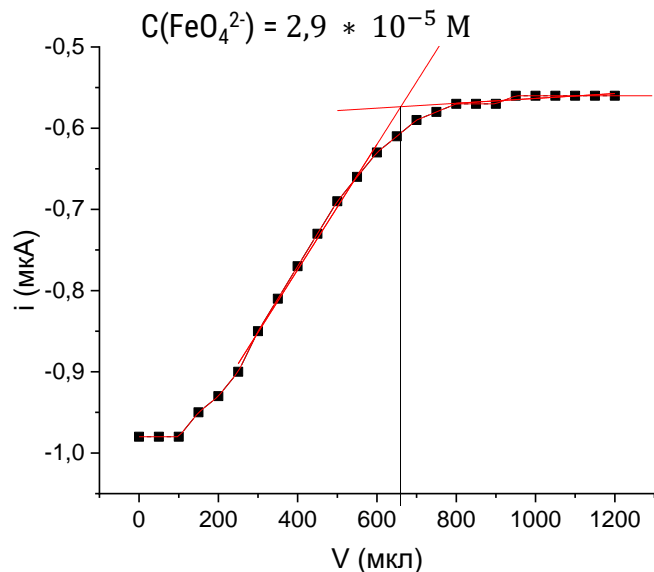
Пример кривой амперометрического титрования в классическом режиме



Пример кривой амперометрического титрования в коммутационном режиме

Титрант - раствор NaCrO_4 с
концентрацией 0,01 M





Предел обнаружения

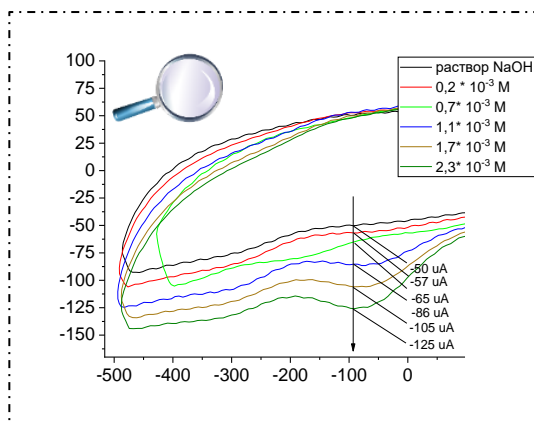
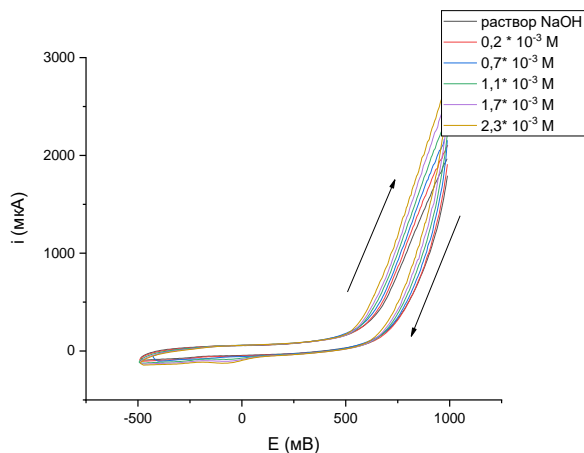
Амперометрическое титрование, согласно литературным данным, М	Амперометрическое титрование, согласно экспериментальным данным, М	Коммутационный режим амперометрического титрования, М
$7,1 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$

Циклическая вольтамперометрия



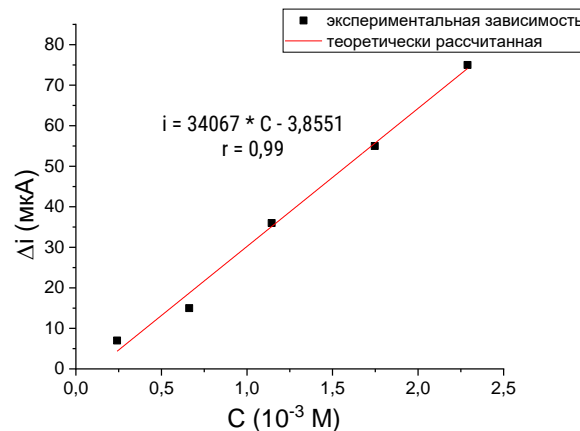
Условия регистрации вольтамперограмм:

- Диапазон развёртки потенциала от 1,0 до -0,5 В.
- Скорость развёртки – 50 мВ/с.



Вольтамперограммы, полученные для растворов феррата (VI) различной концентрации

По данного метода: $C = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



Зависимость пиковых значений тока восстановления феррата (VI) натрия от его концентрации

Особенности :

Абсолютный метод

Первичный стандарт – число Фарадея

В основе метода – законы Фарадея:

$$m = \frac{M * Q}{n * F}$$

Кулонометрия

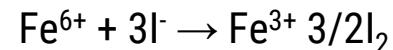
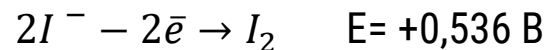


Прямая



Косвенная

В качестве титранта предложено использовать KI





Выводы:

1. Анализ научной литературы показал, что имеющиеся способы количественного определения растворённого феррата (VI) обладают недостаточно низкими пределами обнаружения, требуют приготовления стандартных растворов, а также не подходят для *on line* анализа непрерывно электролитически синтезируемого раствора феррата (VI).
2. Применение коммутационного режима измерения тока при амперометрическом титровании позволило понизить минимальную определяемую концентрацию феррата (VI) по сравнению с имеющимися в научной литературе в 2,5 раза.
3. Применение метода циклической вольтамперометрии показало возможность количественного определения феррата (VI) натрия. Минимальная концентрация, которую удалось определить с помощью данного метода равна $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
4. Была рассмотрена теоретическая возможность применения кулонометрического титрования для количественного определения феррата (VI).



Спасибо за внимание!