

УДК 628.31:543.257.1

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА, СВИНЦА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ С УЧЕТОМ ГИДРОЛИЗА**

А.М. Соколова, Т.А. Раденков, С.В. Романенко

Томский политехнический университет

E-mail: sokolovaam@tpu.ru

Соколова Анна Михайловна, магистрант кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. E-mail: sokolovaam@tpu.ru
Область научных интересов: электрохимия.

Раденков Тимофей Александрович, инженер кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: timofei_radenkov@sibmail.com
Область научных интересов: электрохимия.

Романенко Сергей Владимирович, д-р хим. наук, заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. E-mail: svr@tpu.ru
Область научных интересов: электроаналитическая химия, физическая химия.

Решение проблемы очистки разбавленных сточных вод требует новых подходов в сфере водоочистки. Наиболее перспективны электрохимические методы, в частности электролиз. Для адаптации электролиза к глубокой очистке сточных вод от тяжелых металлов возникает необходимость выбора оптимального метода контроля их концентрации. Основная сложность в работе с разбавленными растворами, то есть с растворами с низкими концентрациями ионов тяжелых металлов, – учесть равновесные процессы, которые при низких концентрациях определяемых веществ оказывают мешающее влияние на контроль концентрации. Особое внимание стоит уделить процессу гидролиза ионов тяжелых металлов. Количественная оценка гидролиза проводится с помощью метода прямой потенциометрии на примере растворов ионов меди (II), цинка (II), свинца (II). Экспериментальные и расчетные данные показывают зависимость количества гидролизованного Me (II) от ее концентрации в растворе. По результатам работы предложена методика расчета степени гидролиза меди (II), цинка (II), свинца (II), которую можно использовать для других тяжелых металлов. Подтверждено, что гидролиз следует учитывать при приготовлении разбавленных растворов Me (II) с концентрацией менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Ключевые слова:

Гидролиз, медь, цинк, свинец, потенциометрия, элект-

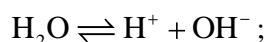
ролиз, тяжелые металлы.

На сегодняшний день выбор оптимального метода контроля концентрации для очистки воды от тяжелых металлов остается важной задачей. Метод должен удовлетворять следующим требованиям: высокая чувствительность и экспрессность определения, для чего необходимо создание оптимальной схемы контроля концентрации, включающей пробоподготовку и непосредственное измерение [1]. С этой точки зрения оптимальным представляется метод прямой потенциометрии, преимущества которого состоят в следующем: отсутствие изменения состава анализируемого раствора в процессе измерения, при этом не требуется предварительного отделения определяемого вещества, возможность автоматизации метода [2]. В связи с тем, что приходится работать с разбавленными растворами, имеющими достаточно низкие концентрации ионов тяжелых металлов, следует учитывать равновесные процессы в растворе [3]. Особое внимание следует уделить процессу гидролиза, так как он вносит погрешность в определение концентрации тяжелых металлов [4]. Для изучения данной проблемы были использованы растворы меди (II), цинка (II), свинца (II).

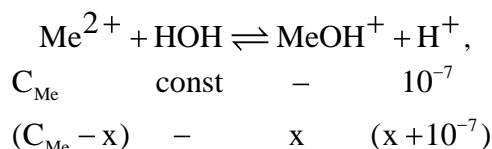
Цель данной работы – оценить мешающее влияние гидролиза. Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи: изучить факторы, влияющие на процесс гидролиза, получить данные для гидролиза меди (II), цинка (II), свинца (II) при стандартных условиях и соответствующую методику расчета степени гидролиза.

При оценке степени гидролиза необходимо учитывать основные процессы и вещества, оказывающие влияние на процесс гидролиза [5]. Процессы, происходящие в растворе:

– диссоциация воды



– гидролиз Me (II): идет по катиону, образуется катион гидроксида Me^{2+} и ион водорода, среда кислая.



Для расчета количества ионов металла, подвергшихся процессу гидролиза, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} K_1 = \frac{y \cdot (10^{-7} + y + x)}{C_{\text{ук}} - y}, \\ K_r = \frac{x \cdot (10^{-7} + y + x)}{C_{\text{Me}} - x}; \end{cases}$$

где K_1 – константа первой ступени диссоциации угольной кислоты, $4,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л; K_r – константа гидролиза меди, моль/л; x – количество гидролизованной меди, моль; y – количество HCO_3^- , моль.

В экспериментальной части работы использовался рН-метр/иономер Итан со стеклянным, медным, цинковым и свинцовым электродами. Рабочие растворы приготовили из государственных стандартных образцов растворов ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) с концентрацией 1 мг/см³, растворив их в 0,1 М растворе KCl до следующих концентраций: Cu (II) $1,56 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Zn(II) $7,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Pb(II) $2,41 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Методом последовательного разбавления (два раза) раствором 0,1 М KCl получили 10–14 проб для потенциометрического анализа.

Степень гидролиза Me (II) рассчитывается как отношение количества ионов Me (II), подвергающихся гидролизу, к общей концентрации ионов Me (II) в растворе. Расчетные значения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Расчетные данные константы и степени гидролиза от концентрации Me

Концентрация Me(II), моль/л	pH	Константа гидролиза Me(II), моль/л	Степень гидролиза α , %
Cu(II)	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	0,43
	$0,78 \cdot 10^{-3}$		0,60
	$0,39 \cdot 10^{-3}$		0,85
	$1,95 \cdot 10^{-4}$		1,19
	$9,75 \cdot 10^{-5}$		1,67
	$4,88 \cdot 10^{-5}$		2,27
	$2,44 \cdot 10^{-5}$		3,08
	$1,22 \cdot 10^{-5}$		4,09
	$6,09 \cdot 10^{-6}$		5,27
	$3,05 \cdot 10^{-6}$		6,53
	$1,52 \cdot 10^{-6}$		7,75
	$7,62 \cdot 10^{-7}$		8,75
Zn(II)	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	0,26
	$3,82 \cdot 10^{-4}$		0,39
	$1,91 \cdot 10^{-4}$		0,81
	$9,56 \cdot 10^{-5}$		1,30
	$4,78 \cdot 10^{-5}$		1,89
	$2,39 \cdot 10^{-5}$		2,37
	$1,19 \cdot 10^{-5}$		2,73
	$5,97 \cdot 10^{-6}$		3,09
	$2,99 \cdot 10^{-6}$		3,75
	$1,49 \cdot 10^{-6}$		4,36
Pb(II)	$2,41 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0,05
	$1,21 \cdot 10^{-4}$		0,11
	$6,03 \cdot 10^{-5}$		0,19
	$3,02 \cdot 10^{-5}$		0,29
	$1,51 \cdot 10^{-5}$		0,43
	$7,54 \cdot 10^{-6}$		0,63
	$3,77 \cdot 10^{-6}$		0,91
	$1,89 \cdot 10^{-6}$		1,27
	$9,43 \cdot 10^{-7}$		1,87
	$4,71 \cdot 10^{-7}$		2,66
	$2,36 \cdot 10^{-7}$		3,76
	$1,18 \cdot 10^{-7}$		5,36
	$5,89 \cdot 10^{-8}$		7,58
$2,95 \cdot 10^{-8}$	10,74		

Оценка влияния концентрации ионов Me (II) в растворе на его гидролизацию по полученным расчетным и экспериментальным данным показывает, что с увеличением концентрации снижается степень гидролиза ионов Me (II) (рис. 1).

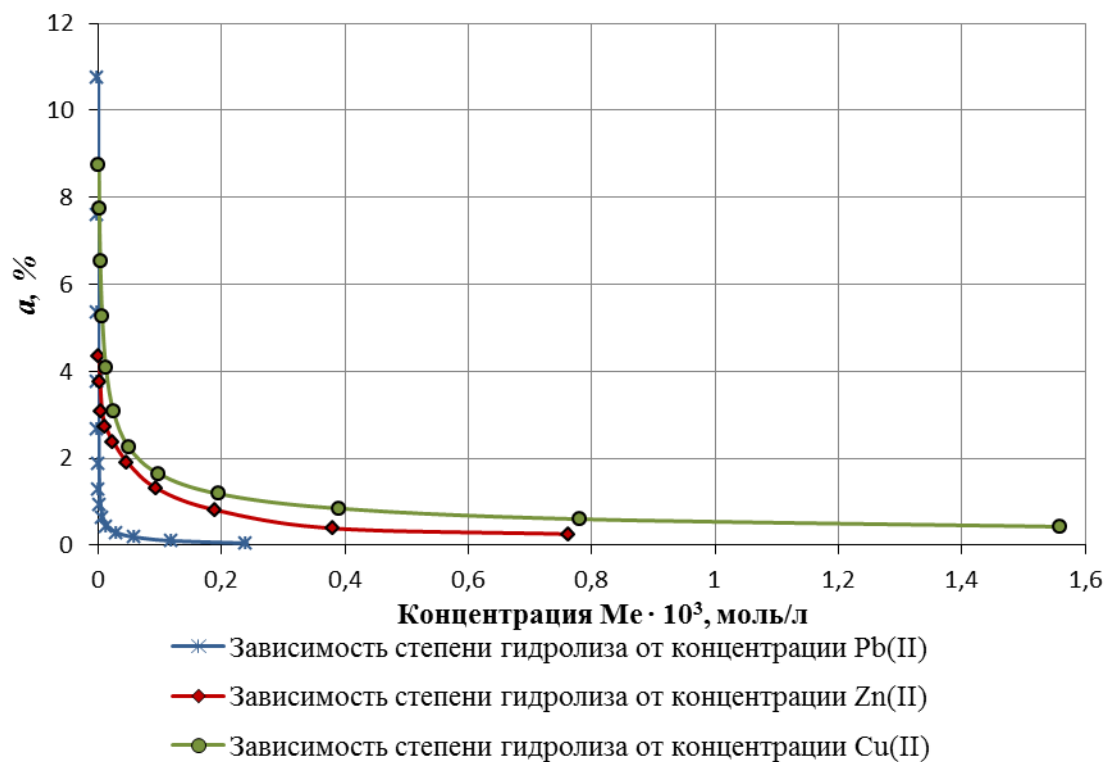


Рис. 1. Зависимости степени гидролиза от концентрации Me

На рис. 2–4 представлены зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от концентрации Me.

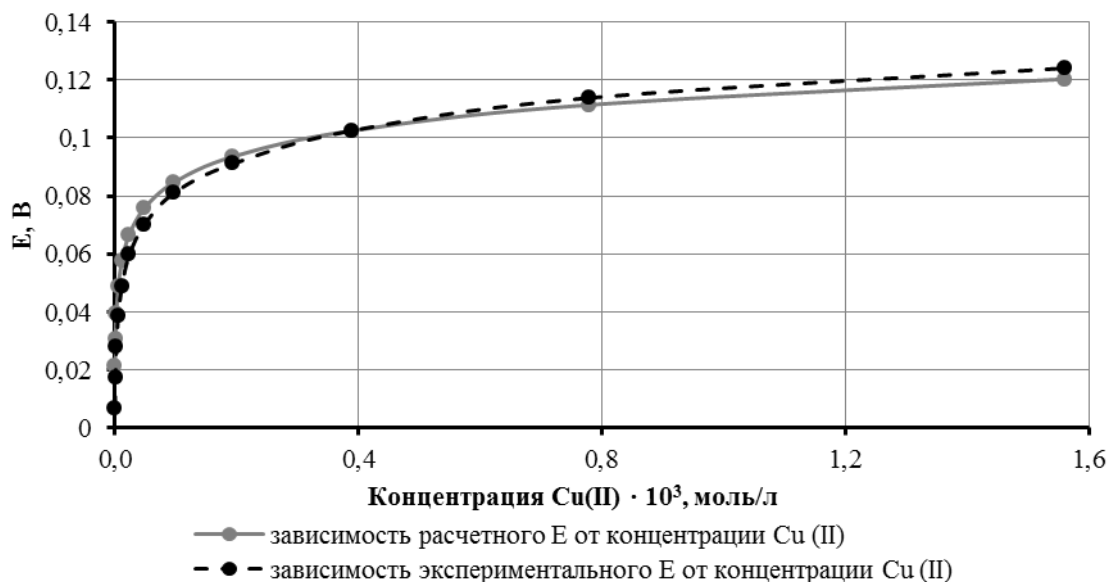


Рис. 2. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от концентрации Cu (II)

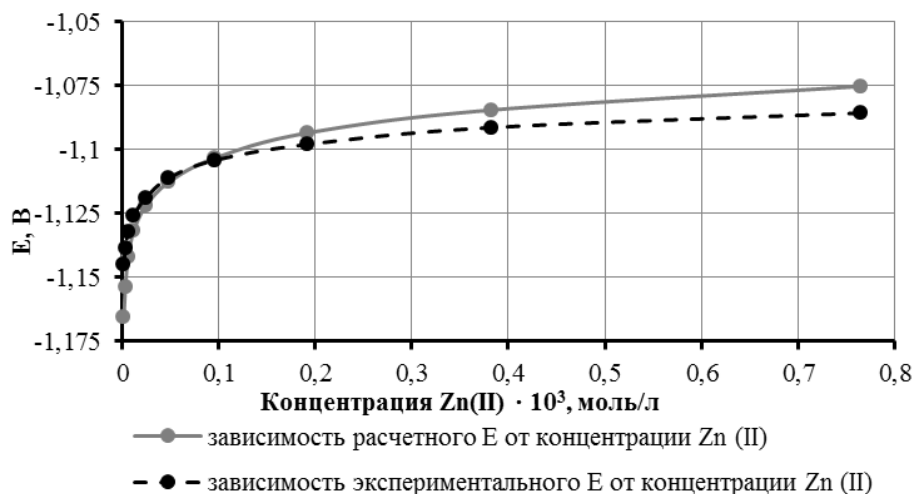


Рис. 3. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от концентрации Zn (II)

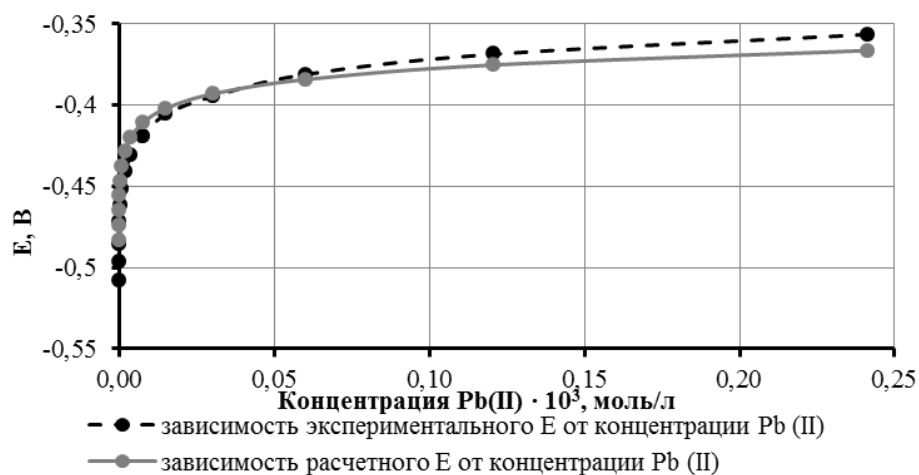


Рис. 4. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от концентрации Pb (II)

На рис. 5–7 представлены зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от логарифма концентрации Me.

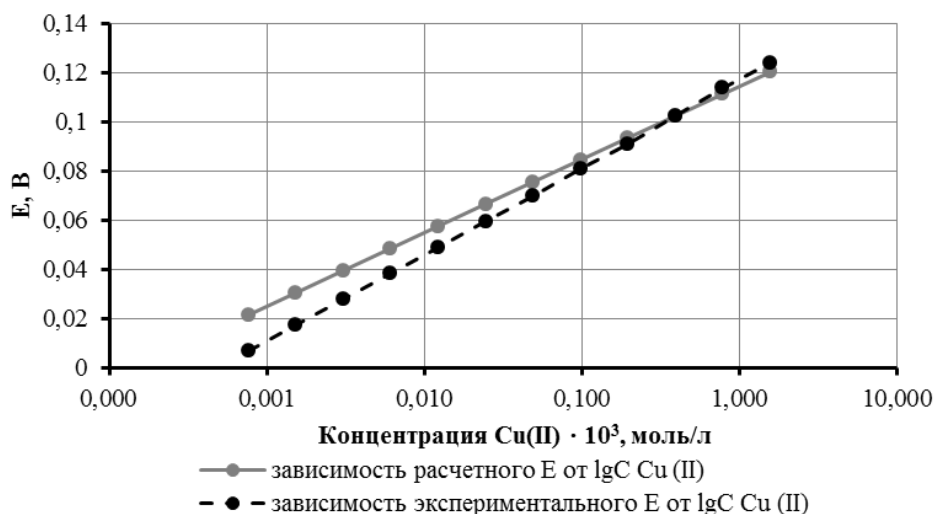


Рис. 5. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от логарифма концентрации Cu (II)

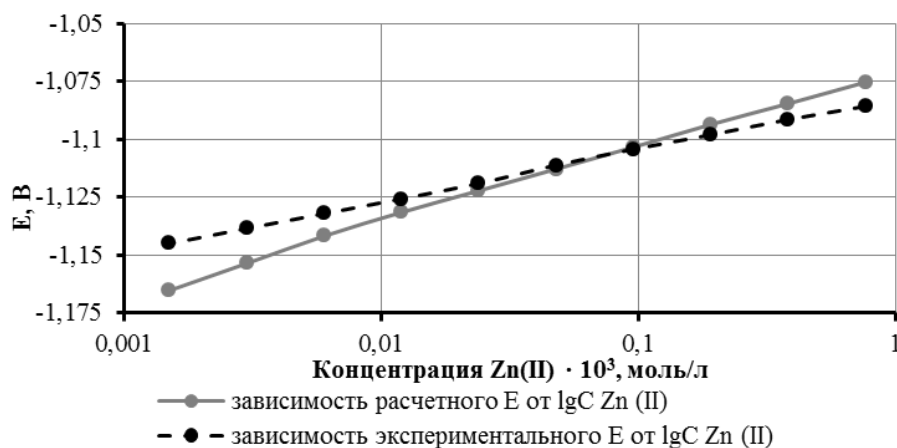


Рис. 6. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от логарифма концентрации Zn (II)

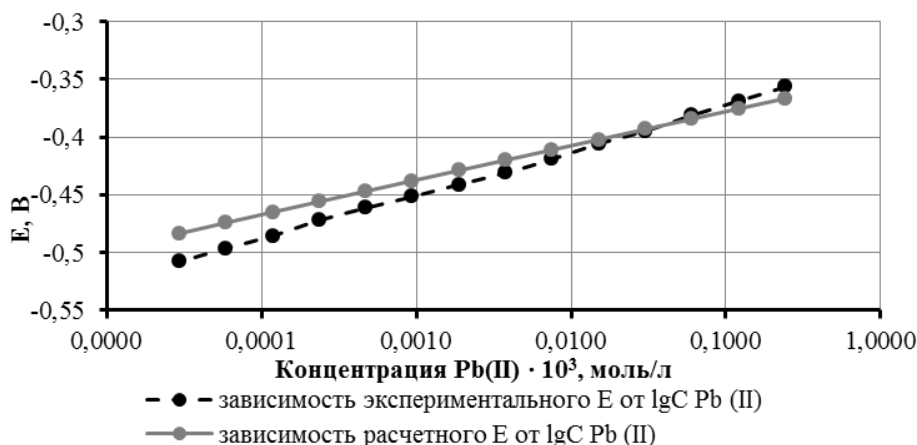


Рис. 7. Зависимости расчетного и экспериментального потенциалов от логарифма концентрации Pb (II)

Установили, что зависимости расчетного и экспериментального потенциала от логарифма концентрации Me (II) близки по значениям, а их графики имеют незначительное различие по наклону электродной функции, что требует проведения калибровки в определенном диапазоне концентраций относительно стандартного раствора для решения других задач.

В результате работы оценили мешающее влияние гидролиза во время пробоподготовки, а также рассчитали степень гидролиза ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) для конкретных условий. Выяснили, что явление гидролиза следует учитывать при приготовлении разбавленных растворов Me (II) с концентрацией менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученную методику расчета степени гидролиза можно применять для других тяжелых металлов.

Согласование расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о возможности использования метода прямой потенциометрии как для определения характеристик процесса гидролиза, так и в качестве метода контроля концентрации ионов меди (II), цинка (II), свинца (II) и других металлов.

Как можно заключить, метод прямой потенциометрии обладает хорошей чувствительностью – позволяет осуществлять контроль концентрации ионов металлов до значений, соответствующих стандартам питьевой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плэмбэк Дж. Электрохимические методы анализа / Пер. с англ. Б.Г. Кахан // Под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1985. – 496 с.

2. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
3. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.
4. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. Физическая химия. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Кн 2. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
5. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа: Изд. Центр «Академия», 2001. – 743 с.

Поступила 07.07.2014 г.