

УДК 541.135.5: 541.128.4

## МЕХАНИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ ПЛАТИНА – ВОДА

*Першина Е.Д., Костык С.В., Коханенко Е.В., Коханенко В.В., Росовский Р.А.,  
Шитов Р.В.*

Электрохимическими методами исследовано влияние газовых включений в воде и растворах электролитов на величину и стабильность окислительно-восстановительного (Еh) потенциала. Обнаружена зависимость этого потенциала от количества и состава газовых примесей. Предложена модель механохимической составляющей на границе платиновый электрод (Еh) раствор.

*Ключевые слова:* вода, платиновый электрод (Еh), пузырьки, газ, кислород, водород, прямая потенциометрия, механохимия.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что среда, в первую очередь растворитель, может не только самым существенным образом изменять скорость химической реакции, но и ее механизм и направление. И в этом отношении вода, как среда, со времен Н.А. Меншуткина до настоящего времени, привлекает интерес исследователей. И в последнее время, кроме структурных особенностей воды, специфической и неспецифической гидратации, образования водородных связей, промежуточных комплексов и т.п., большое внимание уделяется механическим свойствам воды, в том числе газообразным включениям [1]. В воде, помимо растворенного воздуха, всегда содержится воздух в свободном состоянии (пузырьки). Количественные параметры воздуха в указанных двух состояниях определяют важные характеристики во многих химических и биологических приложениях. Например, прочность жидкости на разрыв повышается при уменьшении содержания в ней воздушных пузырьков [2], а недостаток в воде кислорода вызывает гибель гидробионтов. Кроме того, установлено, что газы (водород и кислород) образуются в самой воде при различных деформационных воздействиях (течение, перемешивание) [3] и при воздействии неоднородных электромагнитных полей [4], что приводит к объемному формированию газовых пузырьков, размер которых колеблется от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см, а объемная концентрация составляет  $10^6 - 10^{11}$  см<sup>-3</sup> [5]. Таким образом, их наличие должно однозначно сказываться на любом электрохимическом процессе, а также можно предположить и их влияние на некоторые виды электрохимических измерений, в том числе и на прямую потенциометрию, предполагающую наличие динамического равновесия на границе электрод-раствор [6]. Именно выяснению влияния газообразных включений в воде на потенциометрические измерения и посвящена данная работа.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований была дистиллированная вода и растворы солей металлов переменной валентности в высшей степени окисления ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ), в концентрациях от  $10^{-1}$  до  $10^{-5}$  моль/л. Дистиллированная вода использовалась в двух вариантах: 1 – отстоянная в течение 3-х суток; 2- дегазированная кипячением в течение 1,5 часов с обратным холодильником. Растворы солей железа и меди готовились с использованием как отстоянной, так и дегазированной воды.

Потенциометрические исследования проводились на иономере ЭВ-74 с использованием стандартного тонкослойного платинового лабораторного Eh-электрода ЭТПЛ – 0,1 М с погрешностью измерения  $\pm 0,03$  мВ по стандартной методике: в объеме 50мл с хлорсеребряным электродом сравнения, (принципиальная схема установки изображена на рис. 1).

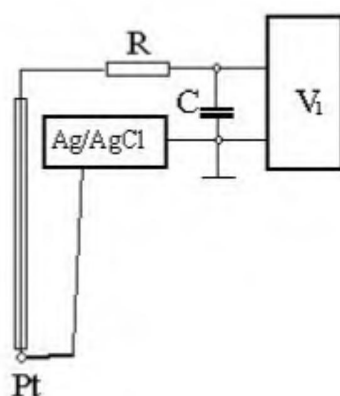


Рис.1. Принципиальная схема измерительной установки.

Измерения проводились последовательно в отстоянной воде, дегазированной воде, с последующей продувкой кислорода через воду, в растворах ионов железа (Ш) и меди (П), с последующей продувкой кислорода.

Для выяснения основного газа, который может образовываться на Pt-электроре (Eh), используемого для измерений окислительно-восстановительного потенциала, нами был проведен эксперимент по снятию вольт-амперных характеристик этого электрода в широком диапазоне значений pH. Исследования проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциодинамическом режиме с чувствительностью 1 мА/см<sup>2</sup> в стандартной 3-х электродной ячейке ЯСЛ-4. Программа изменения потенциала задавалась от 0 до 0,9 В относительно нормального водородного электрода (н.в.э) со скоростью развертки потенциала 10 В/с. Измеряемый электролит (0,1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1 М раствор NaOH и 0,01М раствор KCl) и дистиллированная вода предварительно дегазировались аргоном в течение 1 часа. В качестве рабочего электрода использовался электрод ЭТПЛ – 0,1 М, используемый в прямой потенциометрии. Сравнение адсорбционной активности этого электрода проводили относительно платинированной Pt размером 1см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении серии экспериментов в отстоянной воде и растворов на ее основе был обнаружен длительный дрейф потенциала (от 10 до 180 мин) (рис.2). В тоже время в предварительно дегазированной воде подобных явлений не наблюдалось, и значение потенциала устанавливалось в течение нескольких секунд и составило 0,3 В по н.в.э. Однако при продувке через дегазированную воду кислорода был обнаружен сильный скачок потенциала в сторону нулевых значений по нормальному водородному электроду, а при добавлении ионов металлов переменной валентности - в область водородного перенапряжения (до -0,7 по н.в.э).

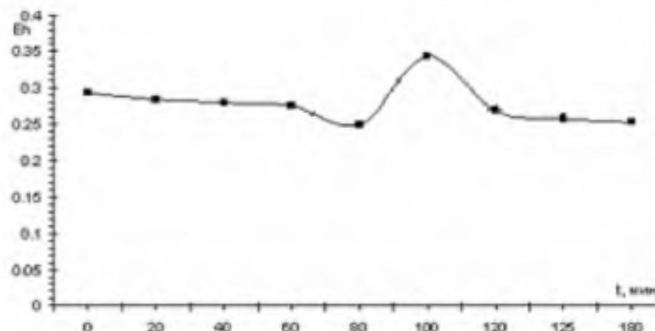


Рис.2. Изменение потенциала на электроде ЭТТЛ – 0,1 М(Еh) во времени в воде, содержащей газы включения.

Снятие вольт-амперных кривых на исследуемом электроде (рис.3.4) в различных средах позволило определить газ, который может механически блокировать поверхность электрода. (При микроскопических исследованиях поверхности электрода явно наблюдалось наличие устойчивых пузырьков на поверхности рабочего электрода). Результаты эксперимента однозначно указывают на выделение водорода (рис.3), и отсутствие кислородного пика в соответствующей области потенциалов (0,5 В по н.в.э) (рис.4). Следовательно, в случае использования данного электрода в области потенциалов от 0 до 0,4 В по н.в.э, можно ожидать блокировку поверхности электрода образующимся водородом. При этом кислород не будет механически блокировать поверхность электрода.

(Вольт-амперные кривые приводятся для кислотного фона, в щелочном и нейтральном фоне получены аналогичные зависимости).

Таким образом, при потенциометрических измерениях могут быть как минимум два источника поступления газовых включений – это растворенный воздух (источник кислорода) и формирующийся на платиновом электроде водород. И обе этих составляющих могут вносить механический вклад в формирование нестабильности потенциала. В соответствии с работами авторов [7.8] величина единичного микрообъема  $\Delta V$ , вносимого в диффузионный слой электрода одной частицей (в нашем случае газового пузырька), в первом приближении, равна объему шарового сегмента толщиной  $h = \delta$  и радиусом  $r$ , равным радиусу частицы с учетом толщины слоя Прандтля:  $r = (0,5d_p + \delta_0)$ . Это обозначает, что микрообъем

электролита вносится в момент приближения частицы к электроду (рис.5, а), а не в момент контакта частицы с электродом, и внесенный микрообъем определяется разностью вытесненных объемов (рис.5, б).

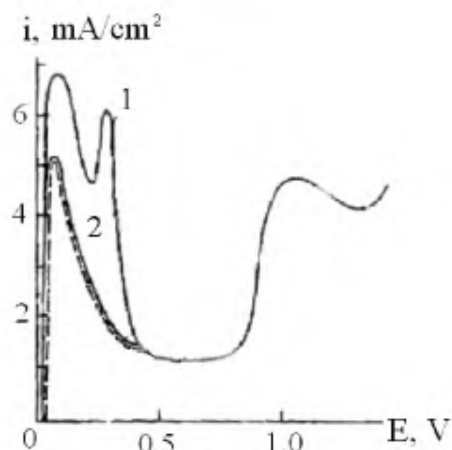


Рис.3. Вольт-амперная кривая воды в водородной области потенциалов: 1- платинированная платина (фон 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 2 - электрод ЭТПЛ – 0,1 M(Eh) (фон 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

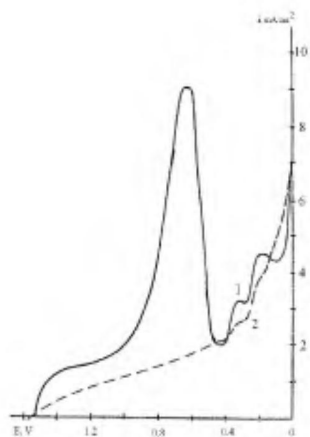


Рис.4 Вольт-амперная кривая воды в кислородной области потенциалов: 1- платинированная платина (фон 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 2 – электрод ЭТПЛ – 0,1 M(Eh) (фон 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Следовательно, можно предположить, что генерирующийся на электроде газ и газ, находящийся в объеме, будут варьировать значения потенциала. При этом газовые пузырьки обладают низкой плотностью, что должно приводить к повышению вкладов токов соударений. При повышении концентрации газа в

растворе будет увеличиваться плотность, а следовательно можно ожидать вклад токов скорости стесненного обтекания. Соотношение вкладов будет, по-видимому, также изменяться при уменьшении размера частиц одной плотности: с уменьшением размера частиц повышается вклад токов соударений [8]. Именно этими явлениями можно объяснить отмеченный выше дрейф потенциала в слоях частиц газа в приэлектродном пространстве.

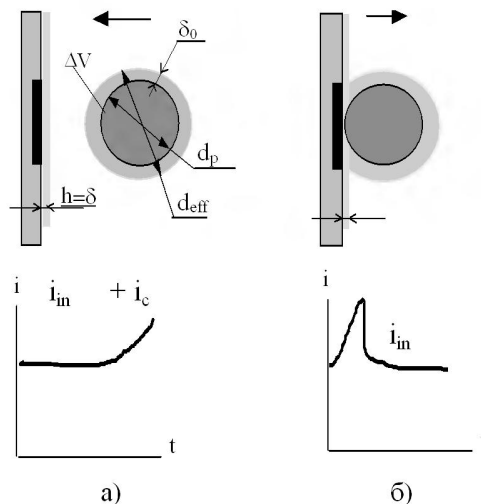


Рис.5. Модель соударения частицы с электродом.

## ВЫВОДЫ

Данные проведенных экспериментов позволяют предположить, что в воде и в разбавленных растворах солей металлов переменной валентности резко повышается вероятность образования водорода на границе Pt-электрод/раствор, что затрудняет установление равновесия и переводит электродный процесс в кинетическую область. Присутствие газовых примесей в объеме раствора вносит дополнительный неконтролируемый вклад в токовую составляющую электрохимической цепи, что и отражается на конечных результатах измерений. При этом уменьшение размера измерительного электрода не приведет к ощутимым результатам, так как размеры пузырьков ( $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см) [5] в любом случае окажутся меньше. Следовательно, для получения корректных результатов в данной системе необходимо менять принцип измерения, который бы учитывал или устранял вклад механохимической составляющей.

## Список литературы

1. Гуляев Ю.В., Еремин С.М., Марков И.А. Модификация структурно энергетического состояния воды в электрическом поле // Радиотехника. – 1997. – №11. – 1997. – С. 29-30.
2. Selzuki C., Aviyente V. J. // Molecular Modeling. – 2001. – Т. 7. – Р. 70.
3. Wu X. Y., She X Shi Y // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Т. 124. – Р. 8792.

## МЕХАНИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

4. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А. и др. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды // Ж. структурной химии. – 2004. – №4, Т.45. – С. 670-677.
5. Емец Б.Г. Определение методом ядерного магнитного резонанса средних размеров и концентрации воздушных пузырьков, содержащихся в воде. // Письма в ЖТФ. – 1997. – №13, Т. 23 – С. 42-45.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. – М.: Высш.школа, 1978. – 239 с.
7. Шваб Н.А., Стефаниак Н.В. Частоты соударений частиц псевдооживленного слоя с плоским электродом // Украина. Химия. Ж. – 1986. – Т. 52, №2. – С. 211 - 213.
8. Shvab N., Stefaniak N., Kazdoba K., Wragg A.A. Mass transfer in fluidised beds of inert particles. II. Effect of Particle Size and Density // Journal of Applied Electrochemistry. – 2000. – V.30, № 11. – P. 1293 - 1298.

*Першина Е.Д., Костик С.В., Коханенко Е.В., Коханенко В.В., Росовський Р.А., Шитов Р.В.*  
**Механічна складова прямої потенціометрії процесу на мережі платина – вода** // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». – 2007. - Т. 20(59). - № 4. – С. 151-157.

Електрохімічними методами досліджено вплив газових включень в воді та розчинах електролітів на величину та стабільність Red-Ox потенціалу. Знайдена залежність цього потенціалу від кількості та складу газових включень у розчин. Запропонована модель механохімічної складової на межі платиновий електрод (Eh)/розчин.

**Ключові слова:** вода, платиновий електрод (Eh), бульбашки, газ, кисень, водень, пряма потенціометрія, механохімія.

*Perchina, K.D., Kostec, S.V., Kohanenko, U.V., Kohanenko, V.V., Rosovsky, R.A., Chetov R.V.*  
**The mechanic component in the processes on the boundary a platinum electrode – water** // Uchenye zapiski Navricheskogo Natsionalnogo Universiteta im.V.I. Vernadskogo. Series “Biology, chemistry” - 2007. – V.20(59). – № 4. – P. 151-157.

It was investigated with help of the electrochemical methods the effects of the gaseous inclusions in water and solutions of electrolytes, there influence on the magnitude and stability of the Red-Ox (Eh) potential. The dependence of this potential on quantity and composition of gas impurities is detected. The mechochemical model of the processes on the boundary a platinum electrode (Eh) /solution is offered

**Keywords:** water, platinum electrode (Eh), gaseous, gases, oxygen, hydrogen, mechochemical

*Поступила в редакцію 15.10.2007 г.*