тогда определяется $W'_{oc} = \frac{\mathrm{Re}'\nu_2}{d_ч}$ и сравнивается с рассчитанными значениями по уравнению Стокса.

Выводы

1. На основе теории подобия проведено моделирование процесса перемешивания струйным методом слабосолевых жидких радиоактивных отходов в цилиндрической емкости. Разработана методика расчета перемешивающего устройства.
2. По заданным характеристикам раствора и частиц осадка слабосолевых жидких радиоактивных отходов АЭС на модельной цилиндрической емкости определены размер частиц, скорость их осаждения, исследован режим перемешивания и подъема осадков по скоростям потоков жидкости в модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов В.М. Технология переработки жидких радиоактивных отходов. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета: 1978. – 55 с.
2. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. – М.: Атомэнергоиздат, 2006. – 573 с.
3. Громов Б.В. Химическая технология облученного ядерного топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 352 с.
4. Балясников А.В., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Интенсификация процессов отмывки специального оборудования от радионуклидов в вихревых потоках // Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности: Матер. отрасл. науч.-техн. конф. – Северск: СГТИ, 2005. – С. 163–166.
5. Зимон А.Д. Дезактивация. – М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.
6. Хижняк А.Е., Балясников А.В., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Устройство для дезактивации поверхностей аппаратов // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отрасл. науч.-техн. конф. – Северск: СГТА, 2007. – С. 122–124.
7. Караушев А.В. Проблемы динамики естественных водных потоков. – Л.: Гидрометеоиздат, 1960. – 392 с.

Поступила 24.11.2011 г.

УДК 544.653.22

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ИНДИЙ–ПЛАТИНА

Э.М. Устинова, Э.В. Горчаков, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: emg87@mail.ru

Изучен состав бинарного электролитического осадка индий-платина и предложен способ расчета величины смещения потенциала электроотрицательного компонента (индия) из электролитического осадка с платиной. Сравнение расчетных данных, полученных при использовании уравнения Полинга, с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде интерметаллических соединений. Показано, что, при соотношении индия к платине от 5000:1 и выше, наблюдается образование пяти интерметаллических соединений. При соотношении индия к платине больше, чем 10000:1, наблюдается образование одного интерметаллического соединения.

Ключевые слова:
Индий, платина, интерметаллическое соединение, бинарный осадок, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:
Indium, platinum, intermetallic compound, binary deposit, stripping voltammetry.

Введение

При определении платины методом инверсионной вольтамперометрии ионы Pt(IV) легко восстанавливаются до металла, но не окисляются в области рабочих потенциалов графитового электрода. Определение ионов Pt(IV) [1, 2] осуществляют электроосаждением платины совместно с менее благородным металлом: медью, свинцом, ртутью и др. Обычно, электровосстановленные ионы Pt(IV) на поверхности электрода образуют одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС) с электроотрицательным компонентом. Анодные пики, зависящие от концентрации ионов Pt(IV) в растворе, обусловлены селективным электроокислением электроотрицательного компонента сплава.

Целью данной работы было изучить состав электролитического осадка индий-платина, получаемого на поверхности электрода за счет процесса его электроокисления.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной системой, помещающейся в кварцевом стаканчике объемом 20 см^3. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике

[3]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Ионы Pt(IV) и In(III) осаждались из растворов, содержащих хлориды этих металлов, при потенциале –1,2 В. Очистку графитового электрода проводили электрохимическим путем выдерживания электрода в течение 60 с при потенциале 1,0 В. Площадь поверхности примененного в эксперименте электрода равнялась 12,56 мм^2, а плотность тока составила $8 \cdot 10^{-4}$ А/м^2. Все исследования были проведены с использованием реактивов квалификации не ниже «х.ч.» при нормальных условиях.

Результаты и их обсуждение

Электроосаждение ионов In(III) проводилось на поверхность графитового электрода из раствора 1 М HCl при потенциале – 1,2 В. Анодный пик электроокисления индия из электролитического осадка наблюдался в области потенциалов – 0,75 В. После совместного электроконцентрирования ионов Pt(IV) и In(III) на вольтамперной кривой электроокисления наблюдается несколько пиков, зависящих, как от концентрации ионов Pt(IV), так и от концентрации ионов In(III) в растворе.

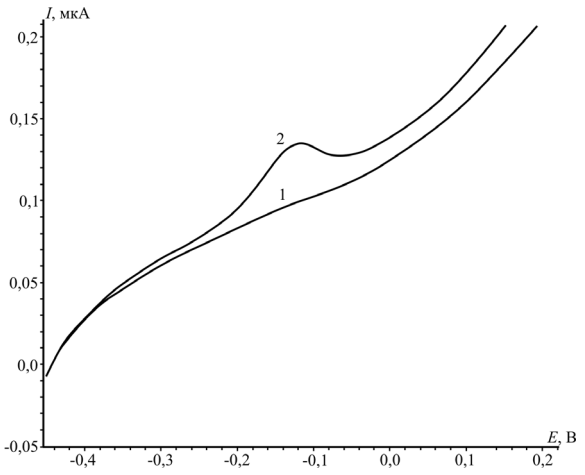

Рис. 1. *Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава индий-платина. Условия опыта: фон 1 М HCl; время электролиза – $\tau_э$=100 с, скорость развертки – W=80 мВ/с*

На рис. 1 представлены анодные вольтамперные кривые электроокисления индия из бинарного сплава индий-платина. Отношение концентраций ионов In(III) к ионам Pt(IV) в растворе было равно 5000:1...5000:5.

Экспериментальные исследования позволили установить, что в условиях постоянства количества индия и переменного количества платины в осадке, суммарное количество электричества, расходуемое на окисление индия из сплава с платиной, остается постоянным. Изменяется, лишь, соотношение величин парциальных вкладов пиков в общее количество электричества, затрачиваемое на электроокисление индия. Это возможно, если дополнительные анодные пики на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением индия из бинарного сплава с платиной. Потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры в виде ИМС, из которой происходит селективное электроокисление индия из сплава с платиной.

Селективное электроокисление индия из разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах. Согласно литературным данным [4], индий и платина образуют между собой 8 интерметаллических соединений состава: Pt_3In, Pt_2In, Pt_3In_2, Pt_6In_5, PtIn, Pt_2In_3, $PtIn_2$, Pt_3In_7. Суммарное количество электричества, затраченное на электроокисление индия из сплава с платиной, остается постоянным.

Ранее, одним из авторов, показано [5], что смещение потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС и может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{па} = E_{па} - E_{па}^{см} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{см},$$

где $E_{па}$ – потенциал анодного пика индия, который равен –0,75 В; $E_{па}^{см}$ – потенциал анодного пика индия при его селективном электроокислении из сплава с платиной; $\varepsilon_{см}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения; X_i – мольная доля индия в сплаве, F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура, К; z – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [6]:

$$\varepsilon_{см} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (1)$$

где ε_{AA}, ε_{BB} – энергия разрыва связи металл-металл A и B, χ_A, χ_B – электроотрицательности компонентов сплава. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты из [6, 7]. Для расчета энергии смешения, ур. (1), использованы энергии разрыва связи металл-металл: ε_{In-In}=103,81 кДж/моль; ε_{Pt-Pt}=164,04 кДж/моль; и электроотрицательности металлов: χ_{Pt}=1,44; χ_{In}=1,70. Рассчитанная по этим данным теплота смешения в сплаве индия с платиной равна 140,19 кДж/моль.

Зная теплоту смешения, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной, относительно потенциала пика электроокисления индия с поверхности индиевого электрода для всех

Таблица. *Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной*

Потенциал анодного пика индия, В	Pt_3In, X_i=0,25	Pt_2In, X_i=0,33	Pt_3In_2, X_i=0,4	PtIn, X_i=0,5	$Pt_{13}In_9$, X_i=0,59	Pt_2In_3, X_i=0,6	$PtIn_2$, X_i=0,67	Pt_3In_7, X_i=0,7
$E_{расч}$	−0,32	−0,26	−0,2	−0,15	−0,199	−0,093	−0,063	−0,053
$E_{эксп}$	нет	−0,23±0,01	−0,215±0,015	−0,148±0,017	нет	нет	−0,076±0,012	−0,043±0,01

анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой, а затем, и потенциалы анодных пиков индия из ИМС с платиной по формуле

$$E^{см}_{na_{In}} = E_{na_{In}} - \Delta E_{na_{In}}. \quad (2)$$

Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления индия из ИМС с платиной, ур. (2), приведены в таблице.

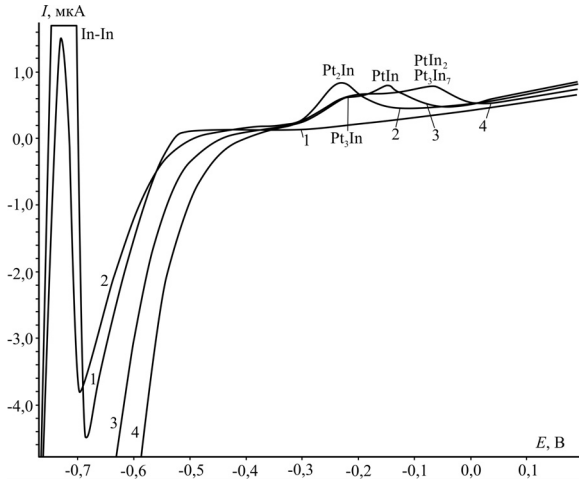

Рис. 2. *Вольтамперные кривые электроокисления бинарного сплава индий-платина: 1) фоновая кривая (1М HCl); 2) селективное электрокисление индия из сплава с платиной, C_{In}:C_{Pt}=10000:1*

Оценивать содержание ионов Pt(IV) в растворе, используя несколько анодных пиков, зависящих от концентрации ионов Pt(IV) в растворе, недопустимо. Нами замечено, что количество пиков на анодной вольтамперной кривой не зависит от потенциала электроконцентрирования, но зависит от соотношения концентраций ионов $C_{Pt(IV)}$ и $C_{In(III)}$ в растворе. При соотношении компонентов в растворе, больше чем C_{In}:C_{Pt} = 10000:1, на вольтамперных кривых наблюдается только один пик электроокисления индия из ИМС с платиной (рис. 2).

Из рисунка видно, что потенциал пика индия из интерметаллического соединения с платиной равен −0,14 В, что соответствует интерметаллическому соединению состава PtIn.

Этот пик удобен в использовании для определения содержания ионов Pt(IV) в анализируемых растворах методом инверсионной вольтамперометрии.

Выводы

1. Предложен способ расчета величины смещения потенциалов электроотрицательного компонента (индия) из электролитического бинарного осадка индий-платина с образованием различных фаз. Изучен состав электролитического бинарного осадка индий-платина и определен состав интерметаллических соединений.
2. Для определения содержания ионов Pt(IV) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии рекомендовано использовать фазу, образующуюся при соотношении компонентов C_{In}:C_{Pt}=10000:1, и пик, отвечающий потенциалу −0,14 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доминова И.Г., Колпакова Н.А., Стромберг А.Г. Определение платины в присутствии ртути методом пленочной полярографии с накоплением // Журнал аналитической химии. – 1977. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 1980–1983.
2. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т. 46. – Вып. 10. – С. 1910–1913.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. – 298 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
5. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M. Determination of Palladium by Stripping Voltammetry in Raw Gold Ores // Journal of Analytical Chemistry. – 2009. – V. 64. – № 1. – P. 52–56.
6. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с.
7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

Поступила 09.11.2011 г.