

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ РТУТИ В ИОДИДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Методом инверсионной вольтамперометрии изучено анодное поведение ртути, предварительно осажденной на стеклоуглеродном электроде, в зависимости от природы, концентрации фона и влияния других факторов. Показано, что электро-растворение ртути на фоне иодида калия в присутствии добавок некоторых кар-боновых кислот идет обратимо, сопровождается образованием комплексов состава HgI_4^{2-} и осложняется адсорбционными явлениями.

Ртуть претерпевает электрохимические превращения по схеме $Hg \rightleftharpoons Hg(I) + e \rightleftharpoons Hg(II) + e$ [1], причем ионы $Hg(I)$ и $Hg(II)$ способны образовывать различные комплексные соединения с компонентами раствора. Изучение процессов электрорастворения металлов с поверхности индикаторного электрода, осложненных реакциями комплексообразования в условиях инверсионной вольтамперометрии (ИВ), рассмотрено в работах [2—4]. Количество работ, посвященных изучению закономерностей электрорастворения ртути с поверхности индиф-ферентного электрода, весьма ограничено. Так, в работе [5] показано, что на кривой электрорастворения ртути появляются два максимума тока при $pH \leq 1,45$. При $pH > 2$ появляется третий пик, который обус-ловлен образованием малорастворимого соединения ртути. Влияние среды на инверсионно-вольтамперометрическое определение ртути изу-чено в [6]; установлено, что стадия электрорастворения ртути протека-ет обратимо на фоне 0,1 М KBr , KI и $KSCN$ в присутствии 0,1 М HNO_3 и необратимо на фонах 0,1 М KNO_3 , Na_2SO_4 в присутствии HNO_3 и ацетатного буферного раствора. Известно, что бромид-, иодид- и родан-ид-ионы образуют прочные комплексы с ионами ртути (II). Образова-ние иодидных комплексов ртути в растворе вызывает изменение ад-сорбционных условий на поверхности электрода и улучшает аналитиче-ские возможности определения ионов ртути [7]. Растворы KI неустой-чивы, и для их стабилизации необходимо введение добавки аскорби-новой кислоты [8], которая обладает не только восстановительными, но и комплексообразующими свойствами [9].

С целью оптимизации параметров процессов, протекающих при определении ртути методом инверсионной вольтамперометрии, в насто-ящей работе исследован ряд фоновых электролитов: 0,1—1 М KNO_3 ; 0,1 М $KSCN$; 0,01—3 М KI ; 0,1—3 М HCl ; 0,1—1 М $HClO_4$ без добавок и с добавками аскорбиновой, винной и щавелевой кислот.

Исследования проводили на полярографическом анализаторе РА-3 (Чехо-Словакия) в электролитической ячейке с индикаторным электро-дом из стеклоуглерода марки СУ-2000, вспомогательным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Рабочую по-верхность индикаторного электрода (площадью 0,03 см²) перед каж-дым опытом шлифовали пастой из оксида алюминия, тщательно отмы-вали бидистиллятом, концентрированной азотной кислотой, затем снова водой. Кроме того, проводили электрохимическую очистку электрода по известной методике [10]. Фоновые растворы готовили из реактивов марок «ос. ч.» и «х. ч.». Растворы в ячейке диаэрирова-ли аргоном.

Во всех случаях сначала проводили электролитическое накопление ртути на электроде в течение 6 и 40 с при потенциале электролиза —0,4 В и концентрации ионов ртути (II) $2 \cdot 10^{-5}$ М. Затем регистриро-вали вольтамперограммы электрорастворения ртути при скорости изме-нения потенциала электрода 0,02 В/с.

О кинетике электродного процесса судили на основании зависимо-

сти тока анодного пика ртути (I_p) и потенциала пика (E_p) от концентрации отдельных компонентов раствора и скорости изменения потенциала (V). Предварительные исследования показали, что устойчивые аналитические сигналы при анодном окислении ртути получаются в растворах 0,01—0,2 М КI, содержащих добавки органических кислот при рН 1—2.

На рис. 1 представлена зависимость тока анодного пика и потенциала пика ртути от ее концентрации в растворе 0,1 М КI и 0,05 М аскорбиновой кислоты. Линейный характер зависимости $E_p - \lg C_{\text{Hg(II)}}$ и величина углового коэффициента этой зависимости, равная 0,029, сви-

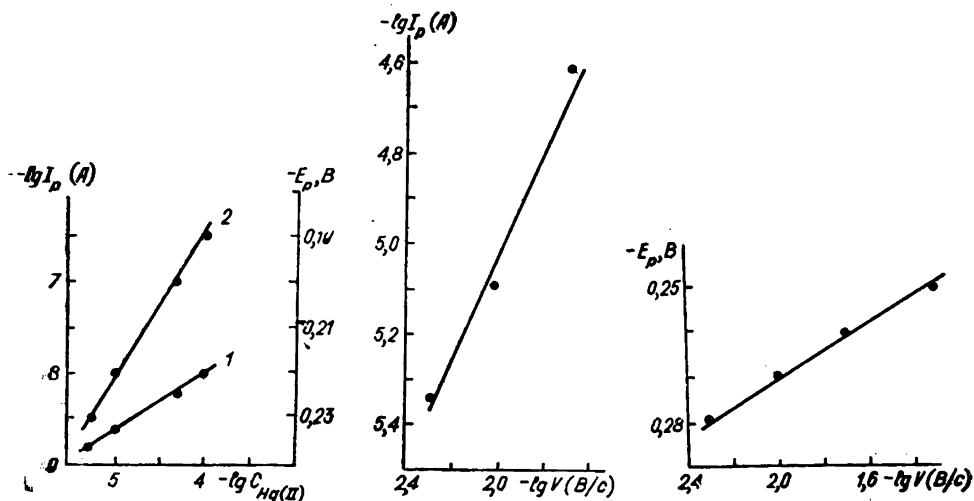


Рис. 1. Зависимость величины тока анодного пика ртути (1) и потенциала пика (2) от концентрации ртути в растворе. Фон — 0,1 М КI, 0,05 М аскорбиновая кислота; $E_s = -0,4$ В, $\tau_s = 6$ с, 0,02 В/с.

Рис. 2. Зависимость величины тока анодного пика ртути от скорости изменения потенциала. Фон — 0,1 М КI, 0,1 М KNO_3 , 0,05 М аскорбиновая кислота; $E_s = -0,4$ В, $\tau_s = 40$ с.

Рис. 3. Зависимость потенциала пика анодного тока ртути от логарифма скорости изменения потенциала. $C_{\text{Hg(II)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $E_s = -0,4$ В, $\tau_s = 40$ с.

детельствуют об обратимости электрохимической реакции анодного растворения ртути, протекающей при участии двух электронов ($2,303 RT/2F = 0,029$ В).

В изученных условиях график зависимости $\lg I_p - \lg C_{\text{Hg(II)}}$ также линеен. Однако угловой коэффициент прямой в этих координатах, равный 0,6, характерен для электродных процессов, осложненных адсорбцией. Максимальный ток растет с увеличением скорости развертки потенциала от 0,005 до 0,02 В/с (рис. 2). Угловым коэффициентом зависимости $\lg I_p$ от $\lg V$, называемый критерием Семерано ($X_V = \partial \lg I_p / \partial \lg V$), равен в нашем случае 1, что, согласно [11], указывает на осложнение электродного процесса адсорбционными явлениями. Потенциал пика линейно зависит от $\lg V$. Угловым коэффициентом $\partial E_p / \partial (\lg V)$ равен 0,030 (рис. 3), что близко к расчетному значению 0,035 [12] для обратимого процесса электро растворения металла, осложненного реакцией комплексообразования.

Экспериментальные данные о влиянии скорости изменения потенциала на величину тока пика и потенциала пика приведены в таблице.

Исследование анодного растворения ртути, осажденной на стеклоуглеродном электроде, проводили в растворах состава: I — 0,98 М $\text{KNO}_3 + x$ М аскорбиновая кислота + $2 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II), II — 0,98 М $\text{KNO}_3 + x$ М шавелевая кислота + $2 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II), III — 0,98 М $\text{KNO}_3 + x$ М винная кислота + $2 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II), где $x = 0,01 - 0,2$ М. При этом были получены вольтамперные кривые с одним максимумом

Влияние скорости изменения потенциала на величину анодного тока и потенциала пика ртути в среде 0,1 М КNO₃, 0,1 М КI, 0,05 М аскорбиновой кислоты (C_{Hg(II)} = 2·10⁻⁵ М; E_a = -0,4 В; τ_a = 40 с)

$I_p \cdot 10^6, A$	$-\lg I_p$	$-E_p, B$	$V, B/c$	$-\lg V$	$I_p \cdot 10^6, A$	$-\lg I_p$	$-E_p, B$	$V, B/c$	$-\lg V$
4,5	5,35	0,28	0,005	2,3	13,5	4,87	0,25	0,05	1,3
8,0	5,10	0,27	0,01	2,0	10,5	4,98	0,23	0,1	1,0
25,5	4,59	0,26	0,02	1,7					

тока. Изменения концентрации оксикислоты (C_L) в этих системах не приводят к сдвигу потенциала пика в область отрицательных значений, что ставит под сомнение участие оксикислот в процессах комплексобразования. В присутствии аскорбиновой кислоты потенциал пика сдвигается в положительную сторону на 20 мВ, в то время как щавелевая и винная кислоты не оказывают влияния на величину потенциала. Винная кислота улучшает форму пика. Сдвиг потенциала в положительную сторону может быть связан с увеличением концентрации деполяризатора на поверхности электрода вследствие адсорбции. Согласно данным работы [13], поверхность электрода из стеклоуглерода вплоть до -1,0 В (отн. н. к. э.) заряжена положительно, поэтому в области исследуемых потенциалов на поверхности электрода может происходить адсорбция ионных форм оксикислот.

Изучение ионизации ртути в растворах состава: IV — 0,1 М КI + x М аскорбиновая кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II), V — 0,1 М КI + 0,05 М аскорбиновая кислота + x М щавелевая кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II), VI — 0,1 М КI + 0,05 М аскорбиновая кислота + x М винная кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II) показало, что изменения потенциала максимума тока в растворах IV и VI с постоянной концентрацией иодида калия и переменной концентрацией оксикислот не происходит. В растворе V наблюдается сдвиг E_p на 50 мВ в сторону положительных значений.

Для установления состава комплексов ртути, образующихся при ее окислении, изучали изменение E_p с увеличением концентрации иодид-ионов в растворах: VII — (0,98-x) М КNO₃ + x М КI + 0,05 М аскорбиновая кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II), VIII — (0,98-x) М КNO₃ + x М КI + 0,05 М аскорбиновая кислота + 0,1 М щавелевая кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II), IX — (0,1-x) М КNO₃ + x М КI + 0,05 М аскорбиновая кислота + 0,1 М щавелевая кислота + 2·10⁻⁵ М Hg (II).

Нитрат калия вводили с целью сохранения в растворе постоянной ионной силы 1 или 0,1 М.

В растворах, содержащих 0,01—0,2 М КI, получены кривые ионизации ртути с четко выраженным максимумом анодного тока в области потенциалов от -0,4 до 0,0 В (рис. 4). Величина тока и потенциал пика анодного растворения ртути сильно зависят от концентрации КI. При концентрации ртути (II) в растворе 2·10⁻⁵ М четкий пик наблюдается в 0,05—0,2 М КI только в присутствии аскорбиновой кислоты. В растворе 0,01 М КI пик ртути раздваивается, а в 0,5 М — исчезает (см. рис. 4).

Кривая логарифмической зависимости I_p от концентрации лиганда C_L — проходит через максимум (рис. 5, кривая I). При концентрации C_L = 0,01—0,05 М КI наклон прямой lg I_p — lg C_L равен 4, что указывает на образование в процессе растворения ртути комплексных ионов, содержащих четыре I⁻ [14].

Снижение тока при концентрации КI больше 0,075 М можно объяснить пассивацией осадка ртути на пленочном ртутном электроде из-за десорбции адсорбированных ионов I⁻ при отрицательном заряде поверхности.

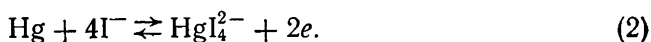
При изменении концентрации КI в интервале 0,01—0,2 М потен-

днвал пика смещается в область отрицательных значений от $-0,07$ до $-0,23$ В, что также подтверждает образование в процессе растворения ртути комплексов с иодид-ионами. На прямолинейной зависимости разности потенциалов пиков ΔE_p при $C_{I^-} = \text{const}$ и $C_{I^-} = 0$ от $\lg C_{I^-}$ отсутствуют изломы (см. рис. 5, прямая 2). Это позволяет считать, что в исследуемом интервале концентраций иодида калия в растворе доминирует только один вид иодидных комплексов ртути. По наклону прямой $\Delta E - \lg C_{I^-}$, используя соотношение (1) [14], рассчитали число лигандов (p) в комплексе:

$$p = \frac{\Delta E}{0,029 \lg C_{I^-}}, \quad (1)$$

которое равно 4.

Полученная совокупность экспериментальных данных (угловые коэффициенты зависимостей $E_p - \lg C_{\text{Hg(II)}}$, $\lg I_p - \lg C_{\text{Hg(II)}}$, $\lg I_p - \lg V$, $E_p - \lg V$, а также $\lg I_p - \lg C_{I^-}$ и $\Delta E_p - \lg C_{I^-}$) позволяет представить электродный процесс, протекающим по реакции



Таким образом, изучение анодного поведения ртути, предварительно осажденной на стеклоуглеродном электроде, в растворах различного состава и при различных $C_{\text{Hg(II)}}$, C_{I^-} , V показало, что электрорастворение ртути на фоне иодида калия в изученной области концентраций сопровождается образованием преобладающих в растворе комплексов состава HgI_4^{2-} . Роль оксикислот, очевидно, сводится к стабилизации раствора иодида калия за счет создания восстановительной среды, которая благо-

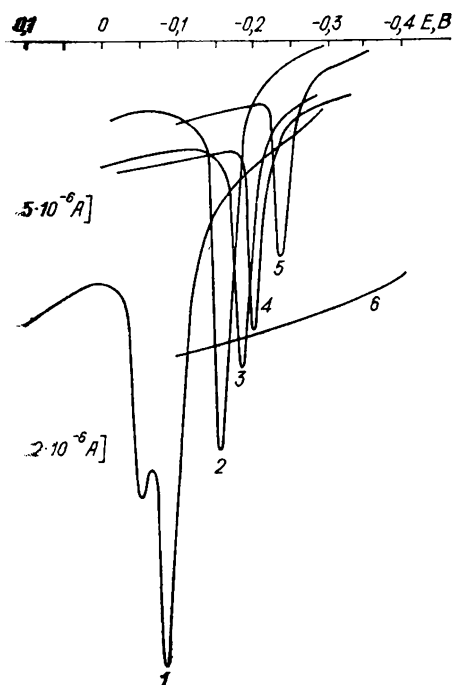
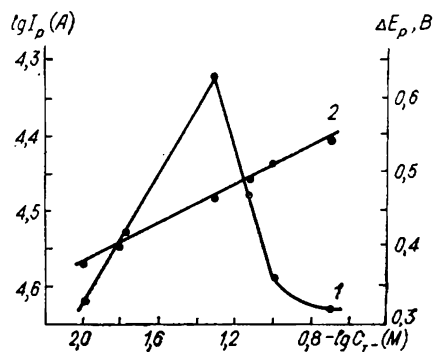


Рис. 4. Поляризационные кривые ионизации ртути на фоне $(0,98 - x)$ М $\text{KNO}_3 + x$ М $\text{KI} + 0,05$ М аскорбиновая кислота при $x = 0,01$ М (1); 0,05 (2); 0,075 (3); 0,1 (4); 0,2 (5); 0,5 (6). $C_{\text{Hg(II)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $E_s = -0,4$ В; $\tau_s = 40$ с; 0,02 В/с.

Рис. 5. Зависимость скорости растворения ртути (1) и разности потенциалов ΔE_p (2) от концентрации KI . $C_{\text{Hg(II)}} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $E_s = -0,4$ В, $\tau_s = 40$ с.



приятствует процессу перехода Hg(II) в Hg на стадии накопления и анодному процессу при инверсионном растворении ртути.

Электрорастворение ртути после ее предварительного осаждения на стеклоуглеродном электроде происходит с поверхности электрода обратно, сопровождается образованием иодидных комплексов ртути (II) и осложняется адсорбционными явлениями.

РЕЗЮМЕ. Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено анодну поведінку ртуті, попередньо осадженої на скловуглецевому електроді, залежно від природи, концентрації фону і впливу інших факторів. Показано, що електророзчинення ртуті на фоні йодиду калію в присутності добавок деяких карбонових кислот йде зворотно, супроводжується утворенням комплексів складу HgI_4^{2-} і ускладнюється адсорбційними явищами.

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов.— Киев: Наук. думка, 1989.— 463 с.
2. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Концентрирование веществ в полярографическом анализе. Сообщ. 14. Комплексообразование в инверсионной вольтамперометрии металлов // Журн. аналит. химии.— 1971.— 26, № 5.— С. 875—880.
3. Маркова И. В., Синякова С. И. Исследование инверсионно-вольтамперометрического поведения кобальта в роданидных растворах на стационарном ртутном микроэлектроде // Там же.— № 6.— С. 1139—1143.
4. Маркова И. В., Синякова С. И., Широкова В. И. Инверсионная вольтамперометрия железа на ртутном электроде в растворах роданида калия // Там же.— 1973.— 28, № 11.— С. 2214—2219.
5. Пнев В. В., Московских Л. А., Пугрова В. С. Инверсионная полярография ртути на графитовом электроде // Там же.— № 10.— С. 1918—1922.
6. Gupasingham H., Ang K. P., Ngo C. C. Medium effects in the stripping voltametry of mercury // Analyst.— 1988.— 113, N 10.— P. 1533—1536.
7. Лошкарев Ю. М., Варгальок В. Ф. Эффекты адсорбции комплексов при электровосстановлении катионов металлов // Полярография, проблемы и перспективы.— Рига: Зинатне, 1977.— С. 174—188.
8. Электрохимические процессы в системе $Hg-Hg(II)-I^-/X$. З. Брайнина, В. М. Камышова, Н. Ю. Стожко и др. // Электрохимия.— 1989.— 25, № 8.— С. 1100—1105.
9. Пилипенко А. Т., Кладницкая К. Б. Применение аскорбиновой кислоты в анализе // Завод. лаб.— 1966.— 32, № 1.— С. 3—10.
10. Хаханина Р. М., Татауров В. П., Брайнина Х. З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии // Там же.— 1988.— 54, № 2.— С. 1—13.
11. Гороховская В. И., Гороховский В. М. Практикум по электрохимическим методам анализа.— М.: Высш. шк., 1983.— 191 с.
12. Электроразложение металлов с поверхности индифферентного электрода. VI. Процессы, осложненные химической реакцией / Х. З. Брайнина, А. М. Ильин, Г. В. Ярунина, Е. Я. Нейман // Электрохимия.— 1971.— 7, № 6.— С. 888—893.
13. Багрий В. А., Шаповал Г. С. Адсорбция бензойной кислоты на стали и стеклоуглероде // Укр. хим. журн.— 1987.— 53, № 12.— С. 1293—1296.
14. Кравцов В. И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969.— 142 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН Украины, Киев

Поступила 11.04.92

УДК 541.138—539.183

А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, Т. С. Чернокожа

СОСТАВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в гальваническом вольфраме непосредственно после его получения из водных растворов установлен $W(0)$, причем его относительное количество возрастает по мере приближения к подложке. При взаимодействии с водой $W(0)$, входящий в гальваническое покрытие, полностью окисляется, т. е. кинетические затруднения, характерные для W в равновесном состоянии, отсутствуют.

В работе [1] нами было показано, что гальванический вольфрам находится в невно кристаллическом состоянии. Для установления состава гальванического вольфрама, включая степени окисления металла, в настоящей работе использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследуемый образец представлял собой выделенный из водного раствора тонкий слой гальванического вольфрама толщиной 1,5 мкм,

© А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, Т. С. Чернокожа, 1992