

УДК 543.25

С.А. Козина, Н.Ф. Кущевская

ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом инверсионной вольтамперометрии изучен процесс электрорастворения кадмия, предварительно осажденного на поверхности ртутного пленочного электрода, в зависимости от состава и концентрации фона, концентрации ионов Cd (II) и скорости изменения потенциала. Установлена прямо пропорциональная зависимость максимального тока кадмия от его концентрации в растворе ($1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ М). Показано, что электрорастворение кадмия сопровождается образованием комплексов состава $Cd\Gamma^+$, $Cd\Gamma_2$, $Cd\Gamma_3^-$ или $Cd\Gamma_4^-$ (где Γ — Cl^- , Br^- , I^-) в зависимости от конкретных условий. Рассчитаны их константы устойчивости.

Известно, что анионы оказывают различное влияние на скорость электрохимического процесса, в частности при анодном растворении металлов. Исходя из ряда данных [1, 2], полученных методом потенциостатических измерений в сочетании с изучением адсорбционных явлений, можно утверждать, что в большинстве случаев механизм анодного растворения сводится к проявлению двух главных факторов: анионы образуют с металлом промежуточные поверхностные комплексы, слабо связанные с поверхностью электрода и переходящие поэтому в раствор; анионы, не склонные к образованию легко переходящих в раствор комплексов, но способные адсорбироваться на поверхности, занимают активные центры, тем самым препятствуя активному растворению [1].

Интенсивность этих процессов зависит от величины потенциала, концентрации анионов, состояния поверхности, в частности, степени ее неоднородности, количества активных центров, взаимодействия адсорбированных частиц между собой. Все эти параметры влияют на ток растворения, а, значит, на величину аналитического сигнала. Изучение процессов электрорастворения металлов на поверхности индикаторного электрода, осложненных реакциями комплексообразования с анионами различной природы в условиях инверсионной вольтамперометрии (ИВА), рассмотрено в работах [3—6].

В данной работе нами сделана попытка установить корреляцию между прочностью комплексов (величиной константы устойчивости) и скоростью анодного растворения металла, образующего комплексы, то есть величиной тока, определяющего высоту аналитического сигнала (АС)

металла на примере кадмия. Кадмий относится к металлам, разряд и ионизация которых протекает с малым перенапряжением и с высокой скоростью, особенно в присутствии деформирующихся анионов Cl^- , Br^- , I^- [7]. Кадмий проявляет в этом случае обратимые электродные реакции.

Для решения поставленной задачи изучали анодное поведение кадмия методом инверсионной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде (РПЭ) в галогенидных растворах. Механизм ионизации кадмия, состав комплексов и величину констант устойчивости комплексов, преобладающих в растворе и участвующих в электродных реакциях, исследовали также с целью оптимизации параметров электрохимических процессов при определении кадмия.

Исследования проводили на полярографе ПУ-1. Использовали стеклянную ячейку с хлоридсеребряным электродом сравнения (ХСЭ) и вспомогательным электродом — платиновой проволокой. В качестве индикаторного применяли стационарный электрод из стеклоуглерода марки СУ-2000 в виде стержня, впрысванного во фторопластовую оболочку с рабочей поверхностью 0.03 см^2 и ртутной пленкой, периодически наносимой электролизом на эту поверхность.

Исходные и рабочие растворы готовили из Государственных стандартных образцов Украины (ГСОУ 022.42–96) для ионов кадмия (1 мг/см^3) и ГСОУ 022.6–96 для ионов ртути (0.1 мг/см^3). Для приготовления фоновых электролитов использовали 3.0, 1.0 и 0.1 М растворы KCl , KBr и KI (ос.ч.) и 1 М раствор KNO_3 (х.ч.). Растворенный кислород в растворе удаляли пропусканием высокочистого аргона в течение 10 мин. Перед каждым измерением электрод выдержива-

ли при -0.2 В относительно ХСЭ для регенерации его поверхности. При этом происходит растворение выделенных электроконцентратов или имеющих на поверхности электрода микропримесей.

Электродные процессы с участием микроколичеств кадмия в присутствии галогенидов изучали на стационарном стеклоуглеродном электроде, модифицированном ртутью. Как показали поисковые исследования, оптимальный потенциал накопления (E_3) кадмия равен -1.1 В. При ионизации накопленного кадмия в приведенных выше фоновых электролитах наблюдали четкие узкие анодные пики Cd (II). Зависимость аналитического сигнала от времени предварительного накопления ионов Cd (II) (τ_3) была линейна в интервале $\tau_3=6-600$ с, что позволяет определять низкие концентрации ионов кадмия (II). Максимальную высоту анодного пика Cd (II) получали при амплитуде переменного напряжения 10 мВ и скорости развертки 10 мВ/с.

На рис. 1 приведены вольтамперограммы растворов Cd (II) (кривые 2—6, интервал концентраций $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ М) и фонового электролита (кривая 1), полученные в оптимальных условиях в хлоридном растворе. Угловым коэффициентом прямой в координатах $\lg I_p$ — $\lg C_{Cd(II)}$ близок

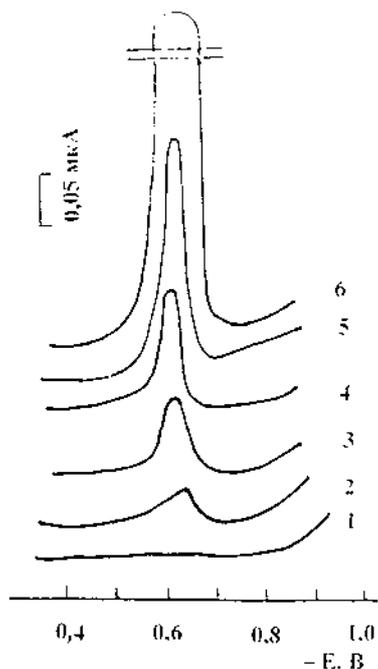


Рис. 1. Инверсионные вольтамперограммы кадмия (II) на фоне 0.1 М КСl (1). Концентрация Cd (II), М: 2 — $1 \cdot 10^{-9}$; 3 — $5 \cdot 10^{-9}$; 4 — $1 \cdot 10^{-8}$; 5 — $5 \cdot 10^{-8}$; 6 — $1 \cdot 10^{-7}$. $E_3 = -1.1$ В, $\tau_3 = 600$ с, $V = 0,010$ В/с.

к единице (рис. 2, кривая 1). В соответствии с теорией вольтамперометрии [8] такой характер зависимости свидетельствует об обратимости электрохимической реакции анодного растворения кадмия. Аналогичная зависимость наблюдается в бромидном и иодидном растворах (угловые коэффициенты также близки к единице, кривые 2, 3).

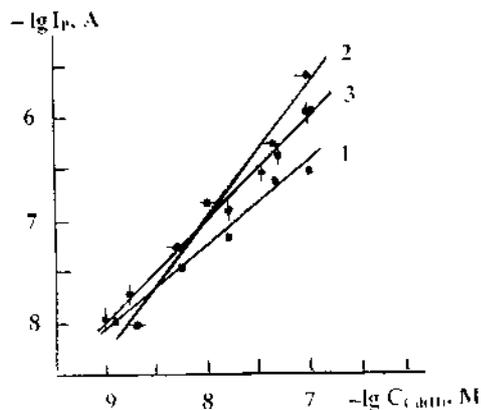


Рис. 2. Логарифмическая зависимость тока пика анодного растворения кадмия от его концентрации в растворе. Фон: 0.1 М КСl (1); 0.1 М КВr (2); 0.1 М КI (3). $E_3 = -1.1$ В, $\tau_3 = 600$ с.

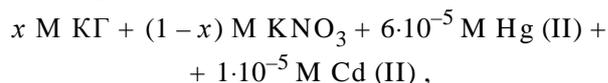
Уравнения градуировочных кривых для изученных растворов имеют вид:

$$\begin{aligned} \lg I_p &= -8.08 + 0.82 \lg C_{Cd(II)} && \text{для КСl;} \\ \lg I_p &= -8.15 + 1.3 \lg C_{Cd(II)} && \text{для КВr;} \\ \lg I_p &= -8.0 + 1.0 \lg C_{Cd(II)} && \text{для КI.} \end{aligned}$$

Нижний предел обнаружения кадмия (II) составляет $1 \cdot 10^{-9}$ М (3σ , $n=3$).

Экспериментальные данные по логарифмической зависимости тока анодного пика кадмия от скорости изменения потенциала электрода показали, что между указанными величинами наблюдается линейная зависимость. Анодный ток растет с увеличением скорости изменения потенциала в интервале от 0.020 до 0.105 В/с. Угловым коэффициентом прямой $\lg I_p$ — $\lg V$ — критерий скорости равен 0.5 в растворах КСl, 0.53 — в КВr и 0.6 — в КI. Согласно теории [8] значение 0.5 соответствует электродной реакции ионизации кадмия, протекающей при диффузионном контроле скорости. Изменение значения критерия скорости ($\Delta \lg I_p / \Delta \lg V$) от 0.5 до 1.0 указывает на адсорбционные осложнения механизма электродного процесса [8]. В нашем случае в ряду КСl, КВr, КI возрастает доля адсорбционной составляющей в диффузионном контроле реакции электроокисления кадмия.

При изменении концентрации растворов KCl, KBr и KI потенциал электрода в системе Hg(Cd) | Cd²⁺ сдвигается в электроотрицательную сторону, что указывает на комплексообразование кадмия (II) с галогенид-ионами. Для определения состава комплексных ионов Cd (II) использовали растворы с постоянной ионной силой:



где Γ — Cl⁻, Br⁻, I⁻, при pH среды, равном 6.5.

Для обратимых систем потенциал пика E_p в инверсионной вольтамперометрии обычно близок к полярографическому потенциалу полуволны. Поэтому числа координационных групп в комплексных ионах, образующихся в стадии ионизации кадмия, определяли из зависимости потенциала пика вольт-амперной кривой (E_p) от логарифма концентрации лиганда [3]. На рис. 3 представлены зависимости $E_p - \lg C_{\Gamma^-}$ для растворов KCl, KBr и KI. На каждой из этих прямых имеется по два участка, отличающиеся наклонами. При изменении концентрации галогенидов калия от 0.01 до 0.25 М угловые коэффициенты прямых соответственно равны 0.03, 0.028 и 0.27 для KCl, KBr и KI, что отвечает расчетному значению числа координированных групп, равному

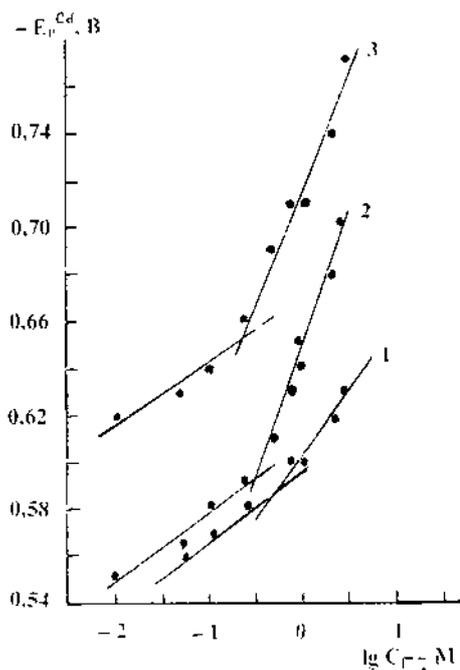


Рис. 3. Зависимость потенциала анодного пика кадмия от логарифма концентрации галогенидов: KCl (1); KBr (2); KI (3). $C_{\text{Cd(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $E_3 = -1.1$ В, $\tau_3 = 6$ с, $V = 0.010$ В/с.

~1 в образующемся комплексе, принимающем участие в электродном процессе. Вероятнее всего, в растворе в области концентраций галогенидов калия, равном 0.01—0.25 М, преобладает комплекс состава Cd Γ^+ . При изменении концентрации галогенидов калия в растворе от 0.05 до 3.0 М угловые коэффициенты прямых соответственно равны 0.055, 0.108 и 0.096 для KCl, KBr и KI, что отвечает следующим значениям координационных чисел: 2, 4 и 3. Следовательно, в данном случае в растворе образуются нейтральные молекулы CdCl₂ и комплексные частицы CdBr₄²⁻, CdI₃⁻. Для расчета константы устойчивости (β_n) комплексов кадмия (II) использовали уравнение, приведенное в работе [9]. При комплексообразовании E_p так же, как и $E_{1/2}$, смещается в сторону более отрицательных значений. Выражение, характеризующее E_p , ΔE_p как функцию концентрации лиганда, аналогично уравнению с $E_{1/2}$ и $\Delta E_{1/2}$. Константы устойчивости (β_n) комплексов кадмия (II) рассчитывали по уравнению [9]:

$$\Delta E_p = E_p^{\text{компл}} - E_p^{\text{некомпл}} = 2.303 RT/zF \{ \ln \beta_n + n \ln [\Gamma] \}, \quad (1)$$

где β_n — константа образования комплекса кадмия CdL_n²⁻ⁿ; R — газовая постоянная; T — температура, К; F — число Фарадея; z — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции на электроде; Γ — число лигандов, участвующих в образовании комплекса.

Как показал эксперимент, зависимость ΔE от $\ln [\Gamma]$, в соответствии с уравнением (1), отвечает прямой линии с наклоном $n \cdot 2.303 RT/zF$ и отсекает отрезок $2.303 RT/zF \ln \beta_n$, который использовали для расчета β_n комплексов кадмия (II). Значения $\lg \beta_n$ галогенидных комплексов кадмия (II) приведены в табл. 1. Сравнение полученных значений $\lg \beta_n$ с литературными данными показало, что наши результаты хорошо согласуются с приведенными в работе [10, 11].

Согласно данным рис. 3, как уже отмечалось выше, в растворах галогенидов калия с концентрацией от 0.01 до 0.25 М преобладает комплекс состава Cd Γ^+ . Анализ экспериментальных данных I_p^{Cd} (величина пика анодного тока кадмия (II)), E_p — (потенциал пика) и рассчитанных нами значений логарифма констант устойчивости частиц Cd Γ^+ (табл. 2) показал, что при переходе от хлоридных растворов к бромидным, а затем к иодидным прочность комплексов в ряду CdCl⁺, CdBr⁺, CdI⁺ увеличивается, потенциал пика сдвигается в отрицательную сторону, а величина пика тока (аналитический сигнал) проходит через мак-

Т а б л и ц а 1

Значения логарифмов констант устойчивости галогенидных комплексов кадмия при ионной силе, равной 1, и температуре 18—25 °С

Me—лиганд	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄
Кадмий (II)— хлорид	2.07	2.24	—	—
	2.02*	2.49*		
	2.00**	2.60**		
Кадмий (II)— бромид	2.28	—	—	3.40
	1.64*			3.30*
	1.97**			3.61**
Кадмий (II)— иодид	2.41	—	3.79	—
	1.91*		4.65*	
	2.40**		4.66**	

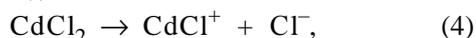
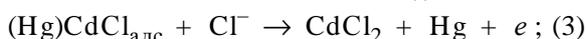
* Данные [10], ** [11].

Т а б л и ц а 2

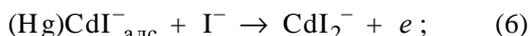
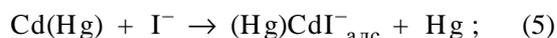
Зависимость средних значений логарифмов констант устойчивости галогенидных комплексов кадмия от величины тока пика, потенциала пика и состава электролита

Параметры	1 М КNO ₃	1 М КСl	1 М КВr	1 М КI
I_p^{Cd} , мкА	0.90	6.25	7.95	1.70
E_p , В	-0.54	-0.60	-0.65	-0.71
lgβ ₁	—	2.07	2.28	2.41

симум в растворе КВr, снижаясь в растворах КI. Следовательно, в иодидных растворах наблюдается торможение процесса анодного окисления кадмия. Обнаруженная зависимость позволяет предложить следующий вероятный механизм протекания анодных реакций в хлоридных или бромидных растворах:



а в иодидных растворах



Стадия ионизации кадмия до Cd (II) в растворах с pH 5—6 (pH начала осаждения гидроксида кадмия в 1 М растворе равен 7.2, а растворе

0.01 М pH 8.2) в присутствии Cl⁻ осложнена образованием CdCl⁺, а в избытке раствора КСl формируются нейтральные частицы CdCl₂. Замена ионов Cl⁻ в растворе на Br⁻ приводит к возрастанию скорости растворения кадмия (величина AC увеличивается) (табл. 2), что связано с образованием комплекса CdBr⁺, а в избытке КВr в наших условиях получен комплекс CdBr₄²⁻.

В случае растворов КI скорость ионизации кадмия падает, что может быть связано с образованием комплексов CdI₃⁻ по реакции (7), лимитирующей скорость электродного процесса. Кроме того, комплексы CdI₃⁻ обладают большей прочностью, чем комплексы CdI⁺ (lgβ₃ > lgβ₁, см. табл. 1) и большей адсорбируемостью на поверхности ртутного пленочного электрода.

Согласно данным [12] потенциал нулевого заряда ртути равен $q_{н.з.}^{Hg} = -0.19$ В (отн. н.в.э.). При одновременном электровыделении ртути и кадмия последний, имея $q_{н.з.}^{Cd} = -0.75$ В (отн. н.в.э.), навязывает свой отрицательный потенциал поверхности электрода. Область потенциалов, в которой наблюдается аналитический сигнал кадмия (рис. 1), соответствует положительно заряженному участку электрокапиллярной кривой. Поэтому поверхность рабочего электрода также заряжена положительно, что способствует адсорбции I⁻ ионов и комплексов CdI₃⁻, CdI₄²⁻. Это затрудняет их отвод в глубь раствора при ионизации кадмия на электроде. Кроме того, очевидно, в этом случае I⁻ ионы и CdI₃⁻, CdI₄²⁻, адсорбируясь на поверхности, занимают активные центры и тем самым препятствуют активному растворению кадмия [1].

Таким образом, комплексы, возникающие при взаимодействии ионов Cd (II) с ионами Cl⁻, Br⁻, I⁻, характеризуются различной устойчивостью, поверхностной активностью и другими физико-химическими характеристиками. Различие в комплексообразующих свойствах этих анионов, их способность по-разному смещать ионные равновесия в растворах приводит к тому, что состав и строение частиц, непосредственно участвующих в электродной реакции, могут сильно отличаться в растворах. Необходимость изучения этих вопросов определяется потребностями аналитической практики, интересами развития теории управления электродными процессами с точки зрения влияния анионного состава электролита на электрохимическое поведение металла.

В заключение приводим методику определения кадмия, которая была разработана на основании проведенных исследований.

Т а б л и ц а 3

Результаты определения кадмия (II) в модельных растворах и природных водах ($n=3$, $P=0.95$)

Анализируемый объект	Cd (II), мкг/л		S_r
	Введено	Найдено	
Модельный раствор	0.1	0.13 ± 0.05	0.15
	1.1	1.04 ± 0.35	0.15
	11.2	11.3 ± 2.1	0.07
Артезианская скважина 1	0.2	0.21 ± 0.08	0.17
Артезианская скважина 2	0.5	0.50 ± 0.12	0.10

Найдено Cd (II) Пробу воды объемом 10 или 100 мл упаривали почти досуха в кварцевой чашке в присутствии 0.5 мл концентрированной HNO_3 и 0.5 мл концентрированной H_2SO_4 . Остаток дважды обрабатывали дистиллятом для удаления следов HNO_3 . Подготовленную пробу растворяли в новом электролите, содержащем 1 М KCl (или KBr) и $6 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II) , разбавляли до 10 мл и помещали в электролитическую ячейку. Растворенный в электролите кислород удаляли пропусканием через раствор в ячейке потока очищенного аргона в течение 10 мин. Проводили электролиз перемешиваемого раствора при потенциале $E = -1.1$ В и $\tau_3 = 600$ с с целью накопления кадмия в пленочном ртутном электроде. Затем анодную вольтамперограмму регистрировали со скоростью 0.01 В/с в интервале потенциалов $E = -1.0$ – -0.2 В. После каждого измерения электрод поляризовали при $E = -0.2$ В в течение 600 с при непрерывном перемешивании раствора. Содержание кадмия (II) в пробе находили методом добавок, учитывая результат контрольного опыта. Ртутную пленку на поверхности электрода периодически обновляли, для чего использовали химические и электрохимические способы обработки поверхности согласно методике [13]. Добавка $6 \cdot 10^{-5}$ М Hg (II) в фоновый электролит обеспечивает устранение взаимного влияния сопутствующих ионов металлов и повышение чувствительности определения.

Результаты определения кадмия (II) в модельных растворах, приготовленных на основе природных вод, приведены в табл. 3. Предлагае-

мая методика может быть использована при анализе природных и питьевых вод.

РЕЗЮМЕ. Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено процес електророзчинення кадмію, попередньо осадженого на поверхні ртутного плівкового електроду, в залежності від складу та концентрації фону, концентрації йонів Cd (II) та швидкості розгортки потенціалу. Встановлено прямопропорційну залежність максимального струму від концентрації кадмію (II) в розчині ($1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ М). Показано, що електророзчинення кадмію супроводжується утворенням комплексів складу $\text{Cd}\Gamma^+$, $\text{Cd}\Gamma_2$, $\text{Cd}\Gamma_3^-$ або $\text{Cd}\Gamma_4^-$ (де Γ — Cl^- , Br^- , I^-) залежно від конкретних умов. Розраховано їх константи стійкості.

SUMMARY. The process of cadmium electrodis-solution from the surface of a mercury film electrode has been studied depending on the solution composition and concentration, concentration of Cd (II) and the rate of potential change by stripping voltammetry. A linear relationship has been established between maximum current and cadmium concentration in solution ($1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ M). It has been shown, that electrodis-solution of cadmium is accompanied by formation of complexes CdHal^+ , CdHal_2 , CdHal_3^- or CdHal_4^- depending on specific conditions. Their stability constants have been calculated.

1. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 5. -С. 624–629.
2. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Там же. -1973. -9, № 5. -С. 629–634.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. // Журн. аналит. химии. -1971. -26, № 5. -С. 875–880.
4. Брайнина Х.З., Ильин А.М., Ярунина Г.В., Нейман Е.Я. // Электрохимия. -1971. -7, № 6. -С. 888–893.
5. Козина С.А. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 11. -С. 44–47.
6. Козина С.А. // Там же. -2004. -70, № 6. -С. 105–108.
7. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. -М.: Мир, 1965.
8. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. -М.: Высш. шк., 1983.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -М.: Мир, 1983.
10. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. A: Inorganic ligands / Ed. by Eric Hogfeldt. -Oxford: Pergamon Press, 1982. -№ 21.
11. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. A: Inorganic ligands / Ed. by L.G. Sillen, A.E. Martell. -London: Burlington House, 1964. -№ 17.
12. Хрущева Е.И., Казаринов В.Е. // Электрохимия. -1986. -22, № 9. -С. 1262, 1263.
13. Козина С.А., Фалендыш Н.Ф. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 5. -С. 410–414.