

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЖЕЛЕЗО–МЫШЬЯК

Колпакова Н.А., Носкова Г.Н., Данилова Т.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: 0-9842@mail.ru

Рассмотрен процесс электроокисления осадка мышьяк–железо, образующегося на поверхности твердого углеродсодержащего композитного электрода на стадии предварительного электролиза. При анодном растворении осадка на вольтамперной кривой наблюдаются несколько пиков, зависящих как от концентрации мышьяка, так и от концентрации ионов железа в растворе. Проведенные исследования позволили установить, что на поверхности электрода образуются как твердый раствор, так и несколько ИМС железо–мышьяк. Наблюдаемые анодные пики на вольтамперных кривых при потенциалах $-0,42$ В, $-0,38$ В, $-0,35$ В, $-0,25$ и $-0,045$ В обусловлены селективным электроокислением железа из этих фазовых структур. Мышьяк окисляется при потенциале 0 В. Установлено, что железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность композитного углеродсодержащего электрода и не мешает регистрации его аналитического сигнала на стадии электроокисления сплава.

Ключевые слова: композитный углеродсодержащий электрод, фазовый состав, электролитический осадок, инверсионная вольтамперометрия, определение мышьяка (III)

REGULARITIES IRON-ARSENIC BINARY ELECTROLYTIC DEPOSITS ELECTROOXIDATION

Kolpakova N.A., Noskova G.N., Danilova T.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: 0-9842@mail.ru

Electro oxidation process of arsenic-iron deposit, which is formed on the carbon black composite electrode surface at a preliminary electrolysis stage is examined. Several peaks depending both on arsenic and on iron ions concentration on the voltammogram at anode dissolution of the deposit are observed. It was assumed that some iron-arsenic intermetallic compounds are formed on the electrode surface as a solid solution and calculation of their possible composition were made. Observed anode peaks on the voltammogram at potentials $-0,42$ V, $-0,38$ V, $-0,35$ V, $-0,25$ V and $-0,045$ V are caused by selective electro oxidation of iron from five Fe-As phase structures. It was established that iron promotes arsenic electro concentration on a carbon electrode surface and iron does not interfere of arsenic analytical signal registration at the stage of alloy electro oxidation.

Keywords: Carbon black composite electrode, phase composition, electrolytic deposit, stripping voltammetry, Arsenic (III)

Согласно литературным данным [7], при электроконцентрировании микроколичеств As(V) и As(III) на углеродсодержащих электродах в рабочей области потенциалов этих электродов анодный пик мышьяка не обнаружен. Причина этого явления до сих пор не выяснена. Известно, что введение ионов посторонних металлов при электролизе часто приводит к изменению поляризационных характеристик электроокисления осадков этих металлов [1]. В работе [7] показано, что при электроконцентрировании мышьяка из растворов, содержащих As(V) и As(III), в присутствии ионов Fe(III) и Fe(II) при pH < 3 на твердый композитный углеродсодержащий электрод при потенциалах предельного тока отрицательнее $-2,1$ и $-1,8$ В происходит электровыделение железа и мышьяка. На анодных вольтамперных кривых наблюдаются пики, зависящие как от концентрации As(V) и As(III), так и от концентрации ионов железа (II) или железа (III) в растворе.

Целью данной работы было исследовать процессы электроокисления электролитических осадков мышьяк–железо ме-

тодом инверсионной вольтамперометрии и объяснить природу наблюдаемых анодных пиков.

Материал и методы исследования

Электрохимические исследования проводили с помощью вольтамперометрического анализатора TA-Lab производства ООО НПФ «Томьяналит» (г. Томск), позволяющего реализовать различные режимы изменения потенциала со скоростью от 2 до 300 мВ/с, проводить измерения одновременно в трех закрытых кварцевых ячейках и барботировать анализируемые растворы азотом. Рабочий диапазон измеряемых токов от 0,0005 до 500 мкА. В качестве рабочего электрода использовали твердый углеродсодержащий композитный электрод (УКЭ), содержащий 30% технического углерода. Способ изготовления УКЭ подробно описан в [3].

Электроды сравнения и вспомогательный – хлоридсеребряные в 1 М KCl. При регистрации вольтамперограмм использовали постояннотоковую форму развертки потенциала.

Процедура ИВ-определения мышьяка была типичной. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Удаление кислорода из раствора проводили путем барботирования азотом. Перемешивание раствора осуществляли вибрацией рабочего электрода. Вольтамперограммы регистрировали в диапазоне от

–0,6 до +0,25 В при следующих параметрах: очистка от всех осажденных электролизом веществ – кондиционирование электрода при 0,3 В (10 с); электронакопление мышьяка и железа при –2,2 В (50 с) при вибрации УКЭ; успокоение раствора при потенциале –0,6 В; скорость развертки 60 мВ/с.

Применяемые реактивы были марки «ос.ч.» или «х.ч.», для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Рабочие растворы элементов готовили разбавлением аттестованных смесей с содержанием элементов от 100 до 1000 мг/дм³. Аттестованные смеси элементов готовили путем последовательного разбавления государственных стандартных образцов с аттестованным значением концентрации 100,0 г/дм³ и относительной погрешностью аттесто-

ванного значения не более 1%. В качестве фонового электролита использовали раствор HCl.

Результаты исследования и их обсуждение

Ионы Fe(III) вводили в раствор вместе с As(III). Раствор подвергался электролизу при высоких отрицательных потенциалах (–2,2 В). На электроде выделялось Fe(0) одновременно с выделением As(0).

На рис. 1 приведены анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка Fe-As с поверхности УКЭ.

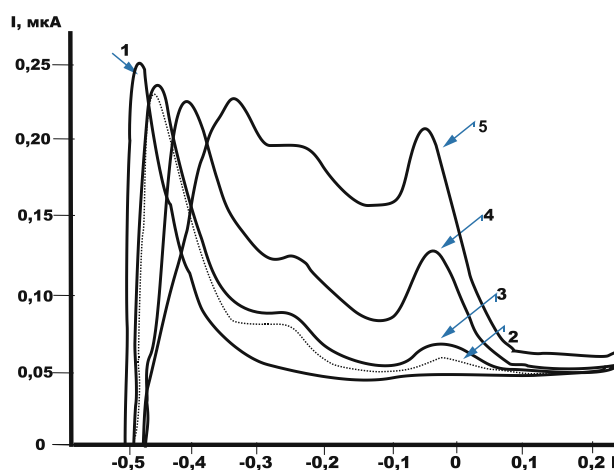


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка Fe-As с поверхности УКЭ.
Условия опытов: фон 0,005 М HCl; $E_3 = -2,2$ В; $\tau_3 = 50$ с, $C_{Fe(III)} = 1,0$ мг/дм³;
 $C_{As(III)} = 0; 2,0; 4,0; 25; 75$ мкг/дм³

Как видно из рис. 1, анодный пик электроокисления железа с поверхности УКЭ наблюдается при потенциале –0,48 В. При введении в анализируемый раствор ионов мышьяка (III), кроме потенциала ионизации чистого железа, на вольтамперных кривых наблюдаются дополнительные анодные пики при других потенциалах: (–0,42; –0,38; –0,35; –0,25 В). Сам факт появления дополнительных анодных пиков и причина их появления в литературе не обсуждается.

Экспериментальные исследования, проведенные нами, позволили установить, что в условиях постоянства количества железа и переменного количества мышьяка в электролитическом осадке суммарное количество электричества, расходуемое на окисление железа из сплава с мышьяком, остается постоянным. Изменяется лишь соотношение величин парциальных вкладов пиков в общее количество электричества, затрачиваемое на электроокисление железа. Это возможно, если дополнительные анодные пики на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением железа из бинарного сплава с мышьяком. Потенциалы дополнительных анодных пи-

ков, наблюдаемых при потенциалах –0,25 и –0,045 В, не изменяются при изменении содержания металлов в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление железа из сплава с мышьяком.

Потенциал анодного пика железа, наблюдаемого при потенциале –0,48 В, смещается в анодную область при увеличении содержания мышьяка в электролитическом осадке (рис. 1), что может быть связано с электроокислением железа из твердого раствора с мышьяком.

Селективное электроокисление железа из твердого раствора и разных по составу ИМС должно формировать анодные пики при разных потенциалах.

Из литературных данных известно [2], что мышьяк и железо могут образовывать между собой как твердые растворы, так и интерметаллические соединения составов: AsFe₂, As₂Fe₃, AsFe и As₂Fe, что соответствует мольным долям железа 0,67; 0,6; 0,5 и 0,33.

В работе [3] показано, что смещение потенциала анодного пика при селективном

электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}}^{\text{см}} = \frac{RT}{nF} X_{\text{Feсм}} - \frac{1 - X_{\text{Fe}}}{nF} \varepsilon \quad (1)$$

где E_{Fe} – потенциал анодного пика железа; $E_{\text{Fe}}^{\text{см}}$ – потенциал анодного пика железа при его селективном электроокислении из сплава с мышьяком; $\varepsilon_{\text{смсм}}$ – интегральная

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

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл–металл; χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава.

Энергии разрыва химических связей, величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [6].

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов железа и мышьяка равна 256,6 кДж/моль. Потенциал анодного пика железа с поверхности УКЭ, покрытого железом, определен нами экспериментально и равен –0,48 В. Зная теплоту смешения компонентов, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком относительно потенциала пика электроокисления чистого железа для всех дополнительных анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой, а затем и потенциалы анодных пиков селективного электроокисления железа из этих соединений по формуле:

$$E_{\text{Fe}}^{\text{см}} = E_{\text{Fe}} - \Delta E_{\text{Fe}} \quad (3)$$

Пик селективного электроокисления железа из твердого раствора может изменяться с изменением мольной доли компонента в электролитическом осадке. Для того чтобы оценить мольную долю железа в твердом растворе с мышьяком, нами использован метод прогонки: задавалась мольная доля железа, по формуле (1) рассчитывалось смещение пика, а по формуле (2) потенциал пика селективного электроокисления железа из твердого раствора с заданной мольной долей. Данные расчетов приведены на зависимости потенциала пика электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком (рис. 2). Из этого графика можно оценить мольную долю железа в твердом растворе по опытной величине потенциала анодного пика селективного электроокисления железа из твердого раствора.

Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком приведены в таблице.

теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_{Fe} – мольная доля железа в ИМС или твердом растворе.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [5]:

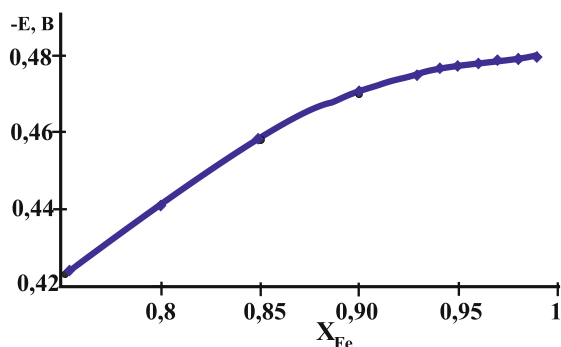


Рис. 2. Зависимость потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком от мольной доли железа в бинарном электролитическом осадке с мышьяком

Сравнивая полученные экспериментальные данные с расчетом, видим, что железо из твердых растворов и различных ИМС с мышьяком может окисляться при разных потенциалах. Так, потенциал –0,42 В отражает процесс селективного электроокисления железа из твердого раствора с мышьяком при мольной доле железа в твердом растворе 0,75. Пик селективного электроокисления железа из ИМС AsFe_2 наблюдается при потенциале –0,38 В. Потенциал этого пика не изменяется при изменении содержания мышьяка в электролитическом осадке, что говорит о постоянстве состава фазовой структуры, из которой происходит селективное электроокисление железа. Селективное электроокисление железа из ИМС As_2Fe_3 происходит при потенциале –0,33 В, из ИМС AsFe – при потенциале –0,25 В, из ИМС As_2Fe – при потенциале –0,07 В.

Таким образом, по рассчитанным потенциалам смещения процесса электроокисления железа из различных фазовых структур можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется железо из твердого раствора или каждого ИМС с мышьяком. Рассчитанные значения потенциалов пиков селективного окисления железа из ИМС с мышьяком могут быть доказа-

тельством очередности их расположения на вольтамперной кривой (рис. 1). Наблюдаемые вольтамперные кривые обусловлены

селективным электроокислением железа из этих фазовых структур и отвечают потенциалам пиков: $-0,42$; $-0,38$; $-0,35$ и $-0,25$ В.

Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из ИМС с мышьяком

Потенциал анодного пика железа	Твердый раствор			Состав ИМС	
	Fe–As $X_{\text{Fe}} = 0,75$	AsFe ₂ $X_{\text{Fe}} = 0,67$	As ₂ Fe ₃ $X_{\text{Fe}} = 0,6$	AsFe $X_{\text{Fe}} = 0,5$	As ₂ Fe $X_{\text{Fe}} = 0,33$
ΔE_{Fe}	$-0,058$	$-0,10$	$-0,146$	$-0,228$	$-0,407$
$E_{\text{на Fe(As)}}^{\text{см}}$ расч., В	$-0,422$	$-0,378$	$-0,334$	$-0,253$	$-0,073$
$E_{\text{эксп}}^?$ В	$-0,424 \pm 0,005$	$-0,381 \pm 0,005$	$-0,35 \pm 0,01$	$-0,25 \pm 0,01$	–

Потенциал электроокисления мышьяка (электроположительный элемент) не изменяется при изменении содержания железа в сплаве и равен 0 В (рис. 1).

Таким образом, железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность графитового электрода, что позволяет использовать его для модификации графитового электрода с целью определения микроколичеств мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Выводы

Рассмотрен процесс электроокисления осадков мышьяк–железо с поверхности графитового электрода. При анодном растворении осадка на вольтамперной кривой наблюдаются несколько анодных пиков, зависящих как от концентрации мышьяка (III), так и от концентрации железа (III). Проведенные исследования позволили установить, что на стадии предварительного электролиза бинарный осадок железо–мышьяк на поверхности электрода состоит как из твердого раствора, так и из нескольких ИМС. Наблюдаемые вольтамперные кривые обусловлены селективным электроокислением железа из этих фазовых структур и отвечают потенциалам пиков: $-0,48$; $-0,42$; $-0,38$; $-0,35$ и $-0,25$ В. Потенциал электроокисления мышьяка (электроположительный элемент) не изменяется при изменении содержания железа в сплаве и происходит при потенциале 0 В.

Таким образом, железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхность графитового электрода, что позволяет использовать его для модификации графитового электрода с целью определения микроколичеств мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Список литературы

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т., т.1. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 992 с.

3. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. – 2010. – № 7 – С. 203–208.

4. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод / Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, В.И. Чернов, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова, М.Л. Москалева // Экологические системы и приборы. – 2011. – № 4. – С. 18–25.

5. Полинг Л., Полинг П. Химия. – М.: Мир, 1978. – 683 с

6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

7. Noskova G.N., Zakharova E.A., Kolpakova N.A. Electrodeposition and stripping voltammetry of arsenic (III) and arsenic (V) on a carbon black-polyethylene composite electrode in the presence of iron ions // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16, № 7. – P. 2459–2472.

References

1. Gamburg Y.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow, Yanus-K., 1997. 384 p.

2. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskih sistem [Charts of a condition of double metal systems]. Pod red. Lyakisheva N. P. Moscow, Mashinostroenie., 1996. 1024 p.

3. Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Gabdurachmanova E.M., Glyzina T.S. Zhurnal strukturnoi khimii. – 2010. – № 7. – P. 203–208.

4. Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V., Elesova E.E., Moskalova M.L. *Ekologicheskie sistemy i pribory*. – 2011. – № 4. – P. 18–25.

5. Poling L. Poling P. Khimiya [Chemistry] Moscow, Mir, 1978. 683 p.

6. Energiya razryva khimicheskikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu [Energy of a rupture of chemical bonds] Pod red. Kondratieva V.N., Moscow, Nauka. 1974. 351 p.

7. Noskova G.N., Zakharova E.A., Kolpakova N.A. *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – № 7. – P. 2459–2472.

Рецензенты:

Отмахов В.И., д.т.н., профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Мокроусов Г.М., д.х.н., заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.