

10. Doyle R.L., Lyons M.E.G. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2013. V.15. P. 5224-5237.
11. Пантелеева В.В., Игуменищева А.В., Шейн А.Б. // Вестн. Перм. ун-та. Химия. 2012. Вып. 3(7). С. 28-44; Panteleeva V.V., Igumenishcheva A.V., Shein A.B. // Vestn. Perm. un-ta. Khimiya. 2012. N 3(7). P. 28-44 (in Russian).
12. Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 59-64; Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 4. P. 59-64 (in Russian).
13. Пантелеева В.В., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 75-81; Panteleeva V.V., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 75-81 (in Russian).
14. Lyons M.E.G., Brandon M.P. // J. Electroanal. Chem. 2009. V. 631. P. 62-70.
15. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь: Перм. гос. ун-т. 2009. 239 с.; Kichigin V.I., Sherstobitova I.N., Shein A.B. Impedance of electrochemical and corrosion systems. Perm: Perm. gos. un-t. 2009. 239 p. (in Russian).
16. Willems H., Kobussen A.G.C., Vinke I.C., De Wit J.H.W., Broers G.H.J. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 194. P. 287-303.
17. Волчкова Л.М., Красильщиков А.И. // ЖФХ. 1949. Т. 23. № 4. С. 441-444; Volchkova L.M., Krasil'shchikov A.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1949. V. 23. N 4. P. 441-444 (in Russian).
18. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. J. Wiley and Sons. Hoboken. N. J. 2008. 533 p.

Кафедра физической химии

УДК 544.653.23

К.С. Чемезова, Н.М. Хлынова

ОБРАЗОВАНИЕ АНОДНОЙ АРСЕНАТНОЙ ПЛЕНКИ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)
e-mail: khlinova@tsogu.ru

На вольтамперограммах электрорастворения осадков, образующихся на серебряном электроде в растворах, содержащих арсенат-ионы, регистрируется один пик тока. Количество осадка, образовавшегося на поверхности электрода в анодном процессе, пропорционально концентрации арсенат-ионов в растворе и может быть использовано для их определения. Рекомендуются оптимальные условия электроосаждения и электрорастворения осадка.

Ключевые слова: электроосаждение, электрорастворение, серебряный электрод, арсенатная пленка

Исследование системы серебряный электрод – анодная пленка фосфата серебра проводилось в работе [1]. Наличие микроконцентраций арсенат-ионов в растворе также приводит к образованию малорастворимого осадка на поверхности серебряного электрода.

В данной работе изучено образование и электрорастворение анодной арсенатной пленки на поверхности серебряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии. На основании приведенных исследований рекомендованы условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения микроколичеств арсенат-ионов в растворе.

Исследования велись с помощью полярографа ПУ-1, совмещенного с компьютером, методом инверсионной вольтамперометрии на стационарном серебряном электроде. Использовалась трехэлектродная ячейка, во избежание попадания хлорид-ионов в раствор в качестве вспомогательного и электрода сравнения применялись насыщенные ртутьсульфатные электроды*. Постоянство гидродинамических условий достигалось перемешиванием раствора с помощью магнитной мешалки ММЗМ.

* Потенциал насыщенного ртутьсульфатного электрода относительно потенциала насыщенного каломельного электрода составляет 0,39 В

Рабочей поверхностью серебряного электрода служил торец цилиндрического серебряного стержня диаметром 2 мм, впрысванного в цилиндрический тефлоновый держатель. Перед началом работы электрод механически обрабатывался на полировальной установке до зеркального блеска. Затем электрод тщательно промывали водой, концентрированной серной кислотой, 1М раствором азотной кислоты и затем снова большим количеством воды, и электрохимически поляризовали до постоянного наклона фоновой кривой.

Растворы готовили на тридистиллате из реактивов марки «о.с.ч.», стандартные растворы – из солей щелочных металлов марки «о.с.ч.», «х.ч.».

Исследование электроосаждения микроколичеств осадков на серебре методом инверсионной вольтамперометрии впервые было проведено при содержании арсенатов в растворе $5 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5}$ М и установлено, что образование арсенатной пленки на серебре возможно при потенциалах более положительных, чем 0,05 В (относительно потенциала насыщенного меркурсульфатного электрода) и $pH > 7,5$. Поляризационные кривые электро растворения полученных на электроде анодных арсенатных пленок на серебре представляют один максимум тока (рис. 1), величина которого зависит от концентрации арсенат-ионов в растворе, продолжительности осаждения и pH раствора.

Изучение влияния pH раствора на процесс образования анодной пленки показало, что уменьшение pH в диапазоне 9,2 - 7,0 приводит к уменьшению количества образующегося на электроде соединения. Расчет содержания различных форм арсената показал, что в указанном диапазоне pH в растворе присутствуют $H_2AsO_4^-$ и $HAsO_4^{2-}$ -ионы, причем преобладающей формой является гидроарсенат-ион, способный образовывать с серебром малорастворимую соль. Образование осадка на электроде при его анодной поляризации связано с присутствием в растворе гидроарсенат-ионов. Уменьшение максимального тока электро растворения с уменьшением pH происходит быстрее, чем уменьшение относительного содержания $HAsO_4^{2-}$ -ионов в растворе. Вероятной причиной такого несоответствия может быть присутствие в растворе дигидроарсенат-ионов, которые могут промотировать анодное окисление металла, препятствуя тем самым образованию осадка на электроде [2].

При изучении влияния потенциала электролиза на процесс образования осадка на электроде установлено, что при увеличении потенциала электроосаждения количество осадка вначале возрастает, затем стремится к постоянному значению, соответствующему предельному току диф-

фузии арсенат-ионов к поверхности электрода, далее наблюдается некоторое уменьшение его величины. Было установлено, что экспериментальные точки зависимостей $q(\varphi)$, полученные при различной концентрации арсенат-ионов в растворе и различном времени анодной поляризации, но одинаковом произведении этих величин при $Ct_s < 5 \cdot 10^{-5}$ моль·мин/л, ложатся на одну кривую в пределах $0,00 \text{ В} < \varphi_s < 0,20 \text{ В}$ (рис. 2). Потенциал пика тока и ширина полупика электро растворения анодной пленки при указанных условиях практически не зависят от потенциала электролиза. Следовательно, состав образующегося на электроде осадка не меняется при изменении потенциала электролиза.

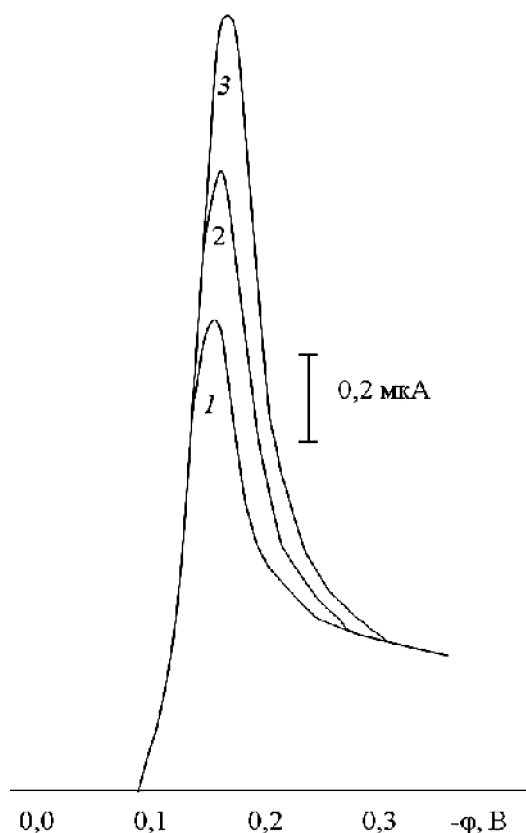


Рис. 1. Вольтамперограммы электро растворения осадков, образовавшихся на электроде из раствора 0,02 М $Na_2B_4O_7$, содержащего различные количества арсенат-ионов. $\varphi_s=0,08 \text{ В}$, $w=0,25 \text{ В/мин}$, $t_s=3 \text{ мин}$, $C_{Na_2HASO_4}$, М: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$, 2 – $7 \cdot 10^{-6}$, 3 – $9 \cdot 10^{-6}$

Fig. 1. The voltammetry graphs of electro dissolution of sediments formed on electrode from the solution of 0.02 M $Na_2B_4O_7$ containing different quantities of arsenate-ions. $\varphi_s=0,08 \text{ В}$, $w=0,25 \text{ В/мин}$, $t_s=3 \text{ мин}$, $C_{Na_2HASO_4}$, М: 1 – $5 \cdot 10^{-6}$, 2 – $7 \cdot 10^{-6}$, 3 – $9 \cdot 10^{-6}$

При потенциалах электролиза меньших, чем 0,18 В, с увеличением времени анодной поляризации электрода наблюдается сначала сравнительно медленный рост осадка, затем при $t_s > 5 \text{ мин}$ скорость его образования возрастает. Ширина по-

лупика и потенциал пика тока электроосаждения также вначале изменяются незначительно; дальнейшее увеличение времени электроосаждения приводит к возрастанию ширины пика и значительному смещению потенциала пика в область отрицательных значений.

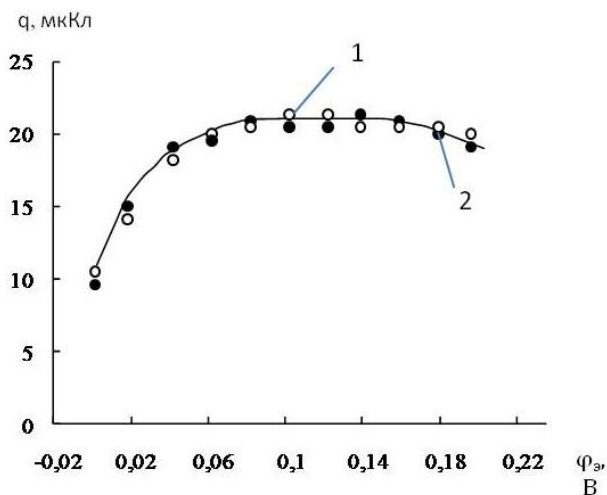


Рис. 2. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка и максимального тока его электроосаждения от потенциала предварительного электролиза 0,02 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 - $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 4 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 4$ мин; 2 - $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 2$ мин

Fig. 2. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode and the maximum current of its electro dissolution upon the potential of preliminary electrolysis of 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1 - $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 4 \cdot 10^{-6}$ M, $t_3 = 4$ min; 2 - $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4} = 8 \cdot 10^{-6}$ M, $t_3 = 2$ min

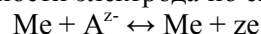
Увеличение продолжительности анодной поляризации электрода и концентрации арсенат-ионов в растворе приводит к возрастанию количества образовавшегося на электроде соединения и максимального тока его электроосаждения*. Максимальный ток электроосаждения является нелинейной функцией этих параметров; на кривых зависимостей количества осадка от концентрации и времени электролиза можно выделить линейный участок (рис. 3,4). При дальнейшем увеличении концентрации арсенат-ионов или времени электроосаждения скорость образования осадка уменьшается и наблюдается явление, аналогичное пассивации электрода. Количество соединения на поверхности электрода, необходимое для прекращения роста пленки, в значительной мере зависело от pH раствора и составляло величину 200-300 мкКл при $pH = 9,18$, 500-600 мкКл при $pH = 8,9$ и 900-1000 мкКл при $pH = 8,5$.

* Количество образовавшегося на электроде соединения в инверсионной вольтамперометрии принято указывать в микрокулонах. 1 мкКл соответствует $1,036 \cdot 10^{-8}$ моль вещества

Такой характер зависимостей можно объяснить следующим образом. Когда образующаяся пленка малорастворимого соединения полностью покрывает поверхность электрода, на общую скорость электроосаждения начинают оказывать влияние процессы массопереноса в анодной пленке. Их скорость зависит от структуры пленки и характера ее пористости. Можно предположить, что при более высоких значениях pH образуется более компактная и плотная пленка, что приводит к торможению процесса электроосаждения уже при малой ее толщине.

При увеличении количества соединения на электроде имеет место увеличение ширины полупика и смещение потенциала пика тока электроосаждения в область отрицательных значений. При $q < 100$ мкКл на характер зависимостей $\Delta\varphi(q)$ и $\varphi_m(q)$ не влияет способ увеличения количества осадка на электроде. При $q > 100$ мкКл характер зависимостей $\Delta\varphi(q)$ и $\varphi_m(q)$ в значительной мере определяется условиями проведения эксперимента. При этих же условиях в ряде экспериментов наблюдалось появление перегибов и изломов на катодных поляризационных кривых электроосаждения. Такое изменение формы вольтамперограмм может указывать на перекрывание пиков электроосаждения двух форм осадка арсената серебра, образовавшихся на электроде в анодном процессе: адсорбционного слоя соединения и объемных образований малорастворимой соли [2].

Совпадение экспериментальных кривых $q(\varphi_s)$, полученных при разных концентрациях, дает основание считать, что при малых q и малых St , процесс образования осадка идет преимущественно как электрохимическая реакция, протекающая на поверхности электрода по схеме:



При достаточно больших значениях St , образование соединения на электроде происходит, главным образом, путем кристаллизации малорастворимой соли на твердой поверхности серебряного электрода в результате пересыщения приэлектродного слоя раствора при растворении металла. Визуальные наблюдения показали, что в растворах, содержащих 10^{-4} моль/л и более Na_2HAsO_4 , кристаллизация соли происходила даже на примыкающей к электроду поверхности тефлоновой оболочки, что проявлялось в появлении на ней коричневых пятен арсената серебра.

Экспериментальные исследования показали, что при потенциалах электролиза более положительных, чем 0,18 В, на кривых зависимостей количества образовавшегося на электроде соединения от концентрации анионов в растворе и времени электроосаждения можно выделить линей-

ные участки (рис. 3, 4), что может быть использовано в аналитических целях.

5) потенциал пика тока регистрируется в диапазоне $-0,15 - -0,20$ В.

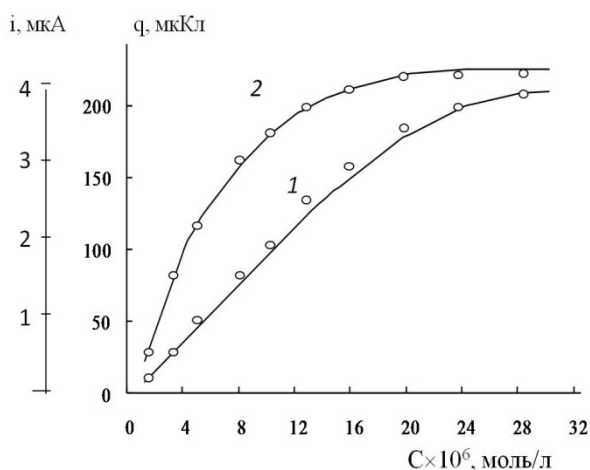


Рис. 3. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка (1) и максимального тока его электрорастворения (2) от концентрации Na_2HAsO_4 в растворе $0,02 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $t_s=2$ мин, $\varphi_s=0,08 \text{ В}$

Fig. 3. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode (1) and maximum current of its electro dissolution (2) upon the concentration of Na_2HAsO_4 in 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $t_s=2$ min, $\varphi_s=0.08 \text{ V}$

Проведенные исследования позволили рекомендовать условия электроосаждения и электрорастворения осадка, оптимальные для определения микроколичеств арсенат-ионов в растворе:

1) индифферентный электролит - $0,05 - 0,01 \text{ M}$ раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,

2) потенциал предварительного электролиза $\varphi_s = 0,04 - 0,16 \text{ В}$,

3) продолжительность предварительного электролиза $t_s = 2 - 15$ мин,

4) скорость катодной развертки потенциала $w = 2 - 5 \text{ мВ/с}$,

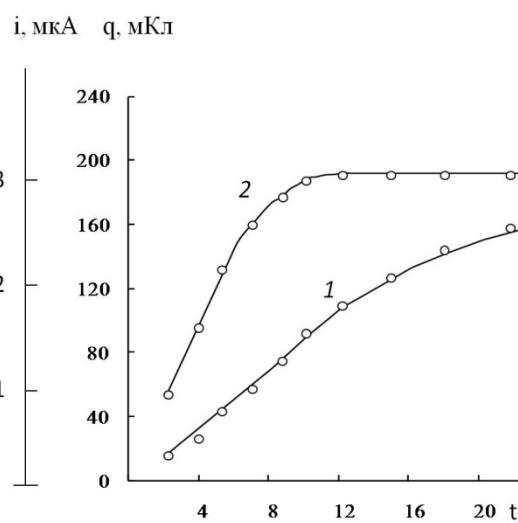


Рис. 4. Зависимости количества образовавшегося на электроде осадка (1) и максимального тока его электрорастворения (2) от времени предварительного электролиза $0,02 \text{ M}$ раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4}=7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\varphi_s=0,08 \text{ В}$

Fig. 4. The dependences of quantity of sediment formed on the electrode (1) and maximum current of its electro dissolution (2) upon the time of preliminary electrolysis of 0.02 M solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $C_{\text{Na}_2\text{HAsO}_4}=7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\varphi_s=0.08 \text{ V}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлынова Н.М., Чemezova К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 17-20;
Khlynova N.M., Chemezova K.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 12. P. 17-20 (in Russian).
2. Хлынова Н.М., Чemezova К.С. // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2013. Вып. 4. С. 84-89;
Khlynova N.M., Chemezova K.S. // Nauch.-tehn. Vestn. Povolzh'ya. 2013. N 4. P. 84-89 (in Russian).

Кафедра общей и физической химии