УДК 544.653.22

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МИКРООСАДКА Au–Pd С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

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

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

Изучен состав бинарного электролитического микроосадка и предложен способ расчета величины смещения потенциала в случае электроокисления компонентов из бинарного сплава золото-палладий. По этой величине и потенциалу максимума электроокисления компонентов сплава проведена оценка состава микроосадка. Сравнение расчетных данных, полученных при использовании уравнения Полинга, с данными эксперимента, полученными при электроокислении микроосадка, позволило оценить фазовый состав, образующихся на электроде микроструктурных соединений. В процессе изучения электроокисления электролитического осадка золото-палладий использован в качестве рабочего – графитовый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный. Показано, что при любом соотношении золота и палладия на вольтамперной зависимости наблюдается перекрывание максимумов. Образование одного максимума на вольтамперной зависимости происходит при значительных содержаниях золота и палладия.

***Ключевые слова**:*
Золото, палладий, твердый раствор, бинарный сплав, микроосадок, инверсионная вольтамперометрия.

Key words:
Gold, palladium, solid solution, binary alloy, microdeposit, stripping voltammetry.

Введение

Осадок, полученный электролитически на поверхности электрода, часто не соответствует фазовым структурам сплавов, получаемых сплавлением [1]. При электроосаждении металлов из водных растворов на поверхности электрода возможно возникновение метастабильных пересыщенных твердых растворов или различных промежуточных структур, которые невозможно получить сплавлением. Ионы палладия (II) и золота (III) восстанавливаются на поверхности электродов до элементарного состояния, образуя микроосадок. На анодной ветви фиксируются максимумы, как каждого компонента, так и перекрывающиеся сигналы компонентов сплава.

Для изучения фазового состава образующихся бинарных электролитических микроосадков в рамках метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) затруднительно использовать такие методы как рентгенофазовый анализ или электронография. Это связано с тем, что электролитические осадки образуют тонкую пленку.

Целью данной работы являлось исследование процесса электроокисления бинарного электролитического микроосадка золото-палладий с поверхности графитового электрода и способа расчета величины смещения потенциала с использованием метода инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-2 и ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см^3. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl. Основные растворы, используемые в исследовании, готовили разбавлением стандартных растворов в виде $PdCl_4^{2-}$ в 1 М HCl. Аналогично готовили растворы, содержащие различные количества $AuCl_4^-$. Все реактивы использовали марки «х.ч.» или «ос.ч.». Электрохимическую очистку поверхности электродов проводили в течении минуты при потенциале плюс 1,0 В в фоновом электролите или механически, шлифуя электрод о плотную фильтровальную бумагу. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами. Все работы проводились при нормальных условиях.

Результаты и их обсуждение

Система золото-палладий. В качестве фонового электролита применяли 1 М раствор HCl, потенциал электролиза E=–1,0 В, время электролиза $\tau_э$=100 с, скорость развертки 80 мВ/с, электроокисление осадков проводили при линейном изменении потенциала от 0,0 до +1,0 В.

Характерные вольтамперные зависимости электроокисления электролитического микроосадка золото-палладий с поверхности графитового электрода были получены в работе [2]. Вольтамперные зависимости электроокисления микроосадка представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, после электроконцентрирования золота (III) и палладия (II) на поверхности графитового электрода с последующей анодной разверткой потенциалов наблюдается образование налагающихся максимумов (рис. 1, кривая 3). Так как компоненты сплава электроокисляются при близких потенциалах, можно предположить, что на поверхности электрода образуется би-

нарный сплав. Вольтамперные зависимости бинарного электролитического микроосадка с различным соотношением компонентов представлены на рис. 2 (кривые 2–4).

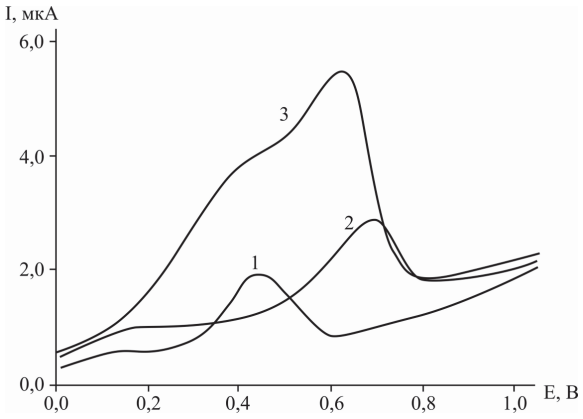

Рис. 1. *Вольтамперные зависимости электроокисления: 1) палладий; 2) золота; 3) бинарного сплава золото-палладий*

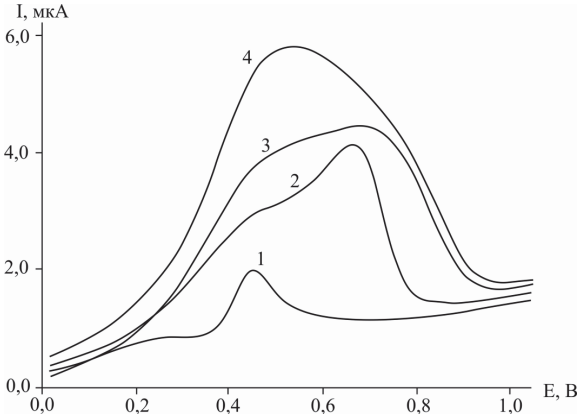

Рис. 2. *Вольтамперограммы бинарного электролитического осадка, $C_{Pd^{2+}}$=0,05 мг/дм³ и $C_{Au^{3+}}$=0,05 мг/дм³. Соотношение $C_{Pd^{2+}}$: $C_{Au^{3+}}$: 1) 1:0; 2) 1:1; 3) 2:1; 4) 3:1*

Как видно из рис. 2, электроокисление палладия из бинарного микроосадка происходит при потенциалах, отличных от потенциалов электроокисления палладия. На вольтамперограммах наблюдается два налагающихся друг на друга максимума компонентов бинарного сплава палладий-золото. При больших концентрациях растворение компонентов сплава происходит при одном потенциале (рис. 2, кривая 4).

Максимум (рис. 2, кривая 1) при потенциале +0,45 В соответствует процессу электроокисления палладия, осажденного на поверхности ГЭ. Максимум при потенциале +0,50±0,05 В зависит как от концентрации ионов палладия (II), так и от концентрации ионов золота (III).

При увеличении содержания ионов палладия (II) в растворе, а, следовательно, и в электролитическом микроосадке, характер вольтамперных зависимостей изменяется до образования одного максимума при более положительном потенциале ~0,55 В (рис. 2, кривая 4).

Из вольтамперных зависимостей, рис. 2 (кривые 2–4), следует, что в условиях постоянного количества золота и переменного количества палладия в осадке, рост максимума тока окисления палладия не пропорционален. Данный эффект наблюдается, если анодные максимумы на вольтамперной зависимости обусловлены неселективным электрорастворением компонентов из бинарного микроосадка. Потенциалы анодных максимумов зависят от изменения содержания металлов в электролитическом микроосадке, что наблюдается на вольтамперных зависимостях, представленных на рис. 1 и 2.

Известно, что палладий и золото образуют между собой твердый раствор с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге [3].

При электроокислении палладия с поверхности графитового электрода максимум наблюдается при потенциале +0,45 В, а из микроосадка с золотом происходит смещение потенциала максимума электроокисления палладия в область положительных потенциалов. Если рассматривать, что основное изменение равновесного потенциала палладия связано с отклонением от идеальности при образовании микроосадка, то величина смещения равновесного потенциала ($\Delta E°$) палладия из сплава с золотом может быть рассчитана из термодинамического соотношения:

$$\Delta G^0_{\text{см}} = -X_{\text{Pd}} zF\Delta E°, \qquad (1)$$

где $\Delta G^0_{\text{см}}$ – изменение парциальной молярной свободной энергии Гиббса при смешении компонентов в сплаве; X_{Pd} – мольная доля палладия в сплаве; z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея; $\Delta E°$ – смещение равновесного потенциала, в стандартных условиях.

Смещение равновесного потенциала будет происходить в область анодных потенциалов на величину:

$$\Delta E° = -\frac{\Delta \bar{G}^0_{\text{см}}}{X_{\text{Pd}} zF}, \qquad (2)$$

Предполагается, что смещение потенциала максимума электроокисления палладия из микроосадка с золотом происходит симбатно смещению равновесного потенциала палладия, что дает возможность по изменению потенциала анодного максимума электроокисления палладия из микроосадка с золотом оценить мольную долю компонента в сплаве. Использование программы математического разделения максимумов позволяет достаточно точно определить потенциал максимума электроокисления индивидуального компонента сплава и оценить содержание компонента в сплаве, используя площадь под анодным максимумом. По экспериментальным данным была построена зависимость смещения потенциала максимума тока электроокисления палладия ($\Delta E_{\text{см}}$) при его электроокислении из сплава по сравнению с потенциалом максимума тока электроокисления палладия от мольной доли палладия в сплаве (X_{Pd}) (рис. 3).

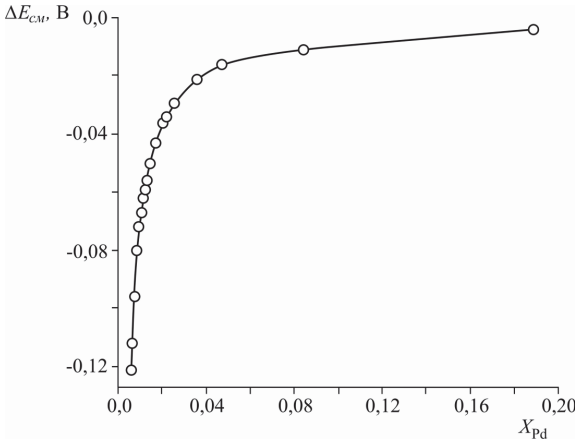

Рис. 3. *Зависимость смещения потенциала максимума электроокисления палладия от его мольной доли в микроосадке с золотом*

Ранее было показано [4], что смещение потенциала анодного максимума при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения (ИМС) может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{па} = E_{па} - E_{па}^{см} = \frac{RT}{zF}\ln X_i - \frac{(1-X_i)^2}{zF}\varepsilon_{см}, \qquad (3)$$

где $E_{па}$ – потенциал анодного максимума электроокисления палладия с поверхности графитового электрода; $E_{па}^{см}$ – потенциал анодного максимума тока при его селективном электроокислении из микроосадка золот-палладий; $\varepsilon_{см}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве, F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура; z – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

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

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

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

Нами предложено применить уравнения (3) и (4) для расчета энергии смешения твердого раствора при образовании сплава золото-палладий. Для этого были использованы энергии разрыва связи металл-металл: ε_{Au-Au}=225,7 кДж/моль; ε_{Pd-Pd}=62,7 кДж/моль; и электроотрицательности металлов: χ_{Pd}=2,2; χ_{Au}=2,4 [6].

Рассчитанная теплота смешения компонентов золота и палладия равна 148,77 кДж/моль. В источнике [6] приводятся энергия образования связи золото-палладий, равная 154,56±21 кДж/моль и определенная масс-спектрометрическим методом. Как видно из сравнения приведенных значений экспериментальная и рассчитанная по уравнению Полинга величины оказались близкими.

В таблице приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных максимумов токов электроокисления палладия из бинарного сплава с золотом.

Таблица. *Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов электроокисления палладия из бинарного сплава с золотом.*

X_{Pd}	$-\Delta E_{см}$, В	$E_{п\ расч}$, В	$E_{п\ эксп}$, В
0,168	0,019	0,47	0,420
0,285	0,033	0,48	0,448
0,376	0,051	0,50	0,472
0,444	0,077	0,52	0,494
0,500	0,11	0,56	0,538
0,544	0,17	0,62	0,589
0,584	0,20	0,65	0,630
0,616	0,26	0,71	0,680
0,688	0,31	0,76	0,740

Из полученных данных можно предположить, что, на поверхности графитового электрода формируется электролитический микроосадок золото-палладий. На вольтамперной зависимости при электроокислении микроосадка наблюдаются перекрывающиеся максимумы тока палладия и золота. При значительных количествах палладия или золота в микроосадке образуется один общий максимум электроокисления.

Выводы

1. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение микроосадка золото-палладий на поверхности графитового электрода.
2. Показано, что при различном соотношении компонентов в сплаве золото-палладий чаще всего наблюдается неразрешенный анодный максимум, после разделения которого можно определить мольную долю компонента в сплаве.
3. Использование уравнения Полинга с данными эксперимента, полученными при электроокислении микроосадка золото-палладий, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде микроструктурных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
2. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Карачаков Д.М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 1. – С. 52–56.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
4. Устинова Э.М., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 56–58.
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.

Поступила 13.04.2012 г.

УДК 544.653.22

ПРИМЕНЕНИЕ In В КАЧЕСТВЕ МЕТАЛЛА-АКТИВАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ

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

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

Предложен способ определения платины в золотосодержащем сырье методом инверсионной вольтамперометрии. В связи с тем, что платина не окисляется с поверхности графитового электрода, в качестве металла-активатора предложен индий. Показано, что при соотношении содержаний индия и платины 50000:1 на вольтамперной зависимости образуется максимум, который может быть использован в аналитических целях. Ионы золота (III) в растворе оказывают мешающее влияние при определении платины в геологических объектах. Золото, присутствующее в минеральном сырье, восстанавливали, используя ультрафиолетовое облучение.

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

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

Введение

Из литературных данных известно, что определение низких содержаний платины (IV) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) возможно только после электровосстановления ее ионов в сплав с электроотрицательным металлом с последующим селективным электроокислением из сплава электроотрицательного компонента. В работе [1] показана возможность ИВ-определения платины после ее электроконцентрирования в сплав со свинцом, кадмием и медью. Более низкие содержания платины в рудах удается определить методом ИВ при электроконцентрировании ионов платины в сплав с ртутью [2, 3]. В работе [4] описана методика ИВ-определения платины в минеральном сырье по максимуму селективного электроокисления ртути из интерметаллических соединений (ИМС) с платиной. Недостатком всех этих методов является появление на вольтамперных зависимостях нескольких максимумов, обусловленных селективным электроокислением электроотрицательного компонента из разных по составу ИМС с платиной. Раннее [1] для количественного определения платины в водных растворах измеряли площадь под максимумами.

Целью работы было количественное определение платины в золотосодержащем сырье при использовании индия в качестве металла-активатора с измерением высоты максимума тока после электроконцентрирования его в сплав с платиной.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике [5]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией электрода в течение 60 с при 1,05 В. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 $см^3$. Платину (IV) определяли на фоне 1 М HCl. Основные растворы, используемые для оценки содержания платины в пробе, готовили разбавлением стандартных образцов 1 М HCl. Все реактивы использовавшиеся в ходе пробоподготовки были марки «х.ч.» или «ос.ч.». Приготовление растворов осуществлялось с использованием бидистиллированной воды. Измерения проводи-