УДК 544.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПО ПИКУ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ВИСМУТА ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ С ПАЛЛАДИЕМ

Н.А. Колпакова, Ж.К. Сабитова*
Томский политехнический университет, Томск, Россия
*e-mail: zhamilya_sabitova@mail.ru

При определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) возникают трудности, связанные с искажением анодного пика палладия процессом электроокисления абсорбированного водорода, образующегося на стадии предварительного концентрирования [1]. С целью устранения этого влияния графитовый электрод (ГЭ) модифицируют металлами, теплота адсорбции водорода на которых мала: ртуть, свинец, висмут и др. Это позволяет устранить мешающее влияние абсорбированного водорода на анодный пик палладия.

Целью данной работы было изучить возможность определения палладия с использованием графитового электрода (ГЭ), модифицированного висмутом.

Все исследования проводились с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 фирмы «Томьаналит» (г. Томск) в комплекте с компьютером. Электрохимическая ячейка состояла из трех электродов. В качестве рабочего электрода использовался ГЭ, в качестве вспомогательного и электрода сравнения – хлорсеребрянные электроды.

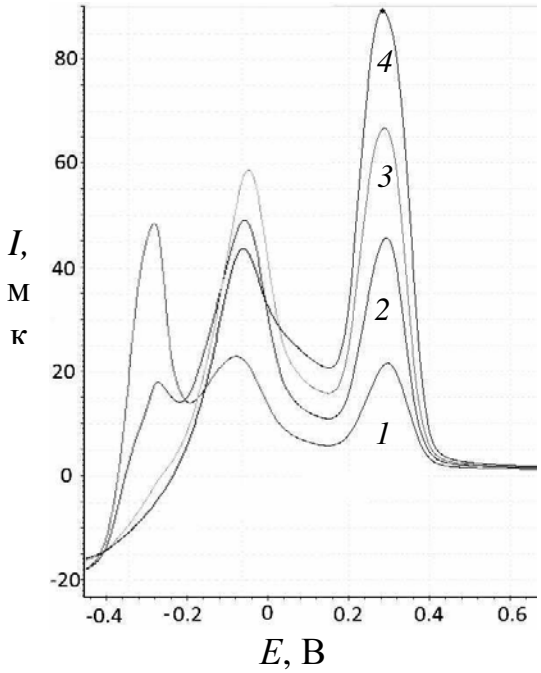

Рисунок 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности графитового электрода, модифицированном висмутом. Условия опытов: фон 1 М HCl, Eэ=–0,8 В; τэ=120 с; V=0,06 В/с; C_{Bi} (III)=1,0 мг/дм3; C_{Pd} (II), мг/дм3: 1) 0,2; 2) 0,4; 3) 0,6; 4) 0.8.

На рисунке 1, представлены вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности ГЭ. При электроокислении бинарного осадка на вольтамперной кривой наблюдаются три пика: пик при потенциале минус 0,15 В, природа которого неизвестна; пик при потенциале -0,3 В соответствует пику электроокисления висмута и пик при потенциале 0,3 В обусловлен процессом электроокисления палладия.

Анодный пик при потенциале 0,15 В зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов палладия (II). Нами высказано предположение, что этот пик обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием. Такие процессы описаны в литературе [2].

На фазовой диаграмме палладий-висмут [3] зафиксировано образование несколько интерметаллических соединений (ИМС) палладия с висмутом: $BiPd_2$, BiPd и Bi_2Pd. Для оценки состава ИМС, отвечающего селективному электроокислению висмута из ИМС с палладием при потенциале 0,15 В, использовано уравнение, связывающее изменение равновесного потенциала металла-сплава по сравнению с равновесным потенциалом металла (ΔE) с составом интерметаллического соединения (χ_i) в приближении теории регулярных растворов [4]. Парциальная теплота смешения компонентов оценивалась на основе теории парциальных величин [5].

В результате расчетов было установлено, что наиболее близким к экспериментально наблюдаемому пику при потенциале минус 0,15 В является равновесный потенциал селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd, который равен 0,12 В.

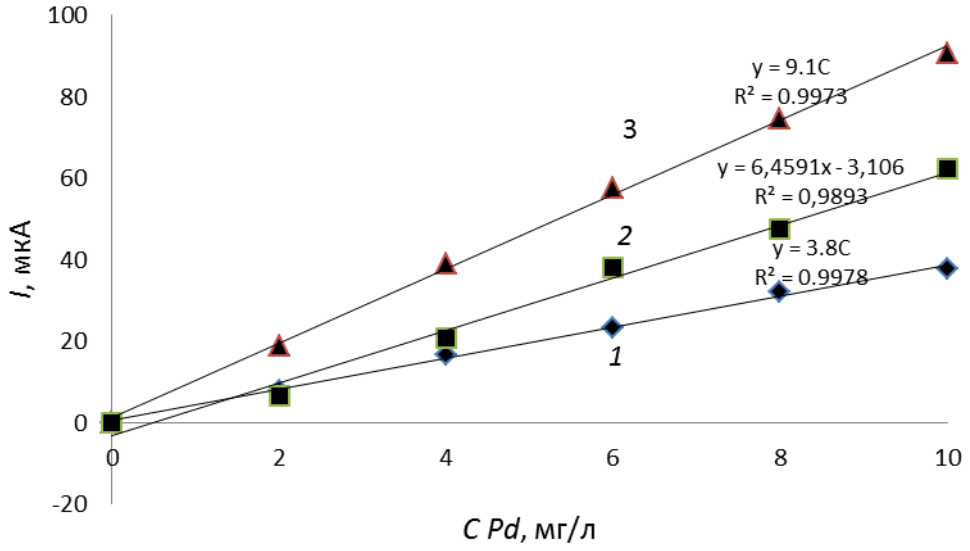

Рисунок 2. Зависимости токов анодных пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (1), палладия с поверхности BiГЭ (2) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd (3) от концентрации ионов Pd (II) в растворе. Условия опытов: фон 1М HCl; Eэ=–0.8 В; τэ=60 с; W=0.06 В/с; C_{Bi} (III)= 15 мг/дм3; C_{Pd} (II)= 2-10 мг/дм^3.

В работе показана возможность определения палладия методом ИВ как по пику электроокисления палладия, так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd. На рисунке 2 представлены зависимости токов пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (1), палладия с поверхности ГЭ модифицированного висмутом (2), а также тока пика селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd (3) от концентрации ионов Pd (II) в растворе.

Из рисунка видно, что чувствительность определения палладия по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом, в 1,7 раза выше, чем с поверхности не модифицированного графитового электрода и в 9 раз выше, если определять палладий по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd. Оценка нижней границы определяемого содержания палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd составила $6{,}05 \cdot 10^{-10}$моль/дм^3. За счет использования нового аналитического сигнала удалось снизить нижнюю границу определяемых содержаний палладия в методе ИВ.

Список литературы

1. *Панова С.М., Колпакова Н.А.* Влияние водорода на ток электроокисления осадка палладий — водород. Материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 12–17 сентября 2016 г.). — Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2016. — С.84-85.
2. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Воронежский университет. 1988. 205 с.
3. *Вол А.Е., Каган И.К.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. –М.: Наука, 1979. 576 с.
4. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. Янус – К, 1997. – 384 с.
5. *Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б.* Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата: Наука Каз. ССР. 1977. 343 с.