

УДК 543.552.054.1.241

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ МЫШЬЯКА (III) НА ЗОЛОТО-УГЛЕРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

Л.Д. Власкина, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет

E-mail: Lyudep@yandex.ru

Рассмотрены особенности электровосстановления мышьяка (III) на поверхности золото-углеродсодержащего электрода на различных фонах. Электровосстановление адсорбированной частицы HAsO_2 происходит при потенциалах электровосстановления ионов водорода. Адсорбирующийся на золоте кислород, присутствующий в растворе, ингибирует процесс сорбции частиц HAsO_2 , поэтому кислород из раствора необходимо удалять.

Известно много работ, описывающих возможность определения как общего содержания мышьяка, так и его различных валентных форм методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) [1–8]. Чаще всего все валентные формы мышьяка переводят в электрохимически активную трехвалентную форму. Величина аналитического сигнала при определении мышьяка (III) методом ИВ очень сильно зависит как от pH фонового электролита, так и от типа индикаторного электрода, выбранного для серийных анализов. Наиболее часто для определения микрограммовых количеств мышьяка (III) методом ИВ используют кислые фоновые электролиты [1–7]. Однако единой точки зрения на процесс восстановления мышьяка (III) в этих средах до сих пор нет. Наиболее детально исследован процесс электроконцентрирования мышьяка (III) на ртуть- и золотосодержащих электродах [1–3, 6]. Показано, что с ростом кислотности среды ток пика электроокисления мышьяка становится значительно больше, но причины этого не выяснены. Авторы работ [1, 3, 5, 8] отмечают, что наиболее чувствительным при определении мышьяка (III) методом ИВ в кислых средах является золотой или золото-графитовый электрод.

Целью настоящего исследования было выявление особенностей электрохимического концентрирования мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде (ЗУЭ), изготовленном по технологии «литье под давлением».

Экспериментальная часть

Исследования проводили с применением вольтамперометрических анализаторов типа ТА (НПП «Томаналит», г. Томск) при температуре 291...298 К. В качестве индикаторных электродов использовали углеродсодержащие электроды, модифицированные золотом. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (х.с.э.) при концентрации KCl 1 моль/дм³. Поверхность индикаторных электродов модифицировали путем электроосаждения золота в течение 30 с при потенциале электронакопления $E_3=0$ В из раствора AuCl_4^- концентрации 1000 мг/дм³ (для исследований на фоне сульфата натрия) и концентрации 20 мг/дм³ (для остальных фоновых электролитов) [8]. Обновление рабочей

поверхности ЗУЭ осуществляли путем механического срезания тонкого слоя на глубину 0,3...0,5 мм рабочей поверхности электрода с последующим формированием осадка золота. Для исследований применяли реактивы марки «ос. ч.», дважды перегнанную воду, государственные стандартные образцы состава растворов ионов мышьяка.

Электроконцентрирование мышьяка проводили в области потенциалов от –0,8 до –1,6 В. Аналитическим сигналом служил ток пика на кривой анодного растворения мышьяка, регистрируемый при потенциалах от –0,05 до –0,25 В в зависимости от фонового электролита. Скорость изменения потенциала была выбрана 180 мВ/с. В качестве фоновых электролитов исследовали Na_2SO_3 , K_2SO_4 , HNO_3 , HCl , трилон Б и KOH различных концентраций.

При определении мышьяка (III) с применением инертного газа (азота) (для удаления из раствора кислорода) использовались данные [8].

Результаты и их обсуждение

Из литературных данных [3] известно, что мышьяк (III) восстанавливается при катодных потенциалах до мышьяка (0) как в кислых, так и в щелочных фоновых электролитах. Катодные вольтамперные кривые этого процесса не фиксируются на изученных нами электродах, т. к. они перекрываются процессами электровосстановления водорода. Поэтому зависимости тока электровосстановления AsO_2^- от его концентрации, потенциала накопления и времени электролиза изучены путем анализа анодных вольтамперных кривых.

На рис. 1 приведены зависимости тока анодного пика электроокисления мышьяка от потенциала электроконцентрирования на различных фонах. В ходе эксперимента для зависимостей 1–5 кислород из раствора удалялся продувкой азотом; а для зависимости – 6 кислород из раствора удалялся химическим путем. Условия опытов для всех фоновых электролитов: концентрация $C_{\text{AsO}_2^-}=0,005$ мг/дм³, время электроконцентрирования $t_3=20$ с.

Как видно из рис. 1, для всех исследуемых фонов при потенциалах, более –0,25 В, существенного выделения мышьяка не происходит. Так как

стандартный равновесный потенциал электрода $E_{\text{AsO}_2^-/\text{As}}^0 = 0,0276$ В относительно х.с.э, то выделение мышьяка (III) на ЗУЭ происходит с большим пере-напряжением. Из рис. 1 видно, что чем меньше рН фонового электролита, тем больше мышьяка осаждается на ЗУЭ в области потенциалов предельного тока электроконцентрирования. Предельный ток электроконцентрирования мышьяка (III) в кислых фоновых электролитах наблюдается в области потенциалов более электроотрицательных, чем $-0,75$, а щелочных фонах – более электроотрицательных, чем $-1,6$ В. Это область потенциалов интенсивной сорбции ионов H^+ и выделения H_2 . При этих потенциалах ионы водорода на поверхности электрода образуются за счет разложения воды [9]. Зависимость тока электроокисления мышьяка (III) от концентрации и времени электроконцентрирования имеет вид, характерный для адсорбционных процессов (рис. 2 и 3). Условия опытов для рисунков: фон – $0,4$ моль/дм³ Na_2SO_3 ; $E_3 = -1,6$ В; $t_3 = 20$ с (для рис. 2); $C_{\text{AsO}_2^-} = 0,005$ мг/дм³ (для рис. 3).

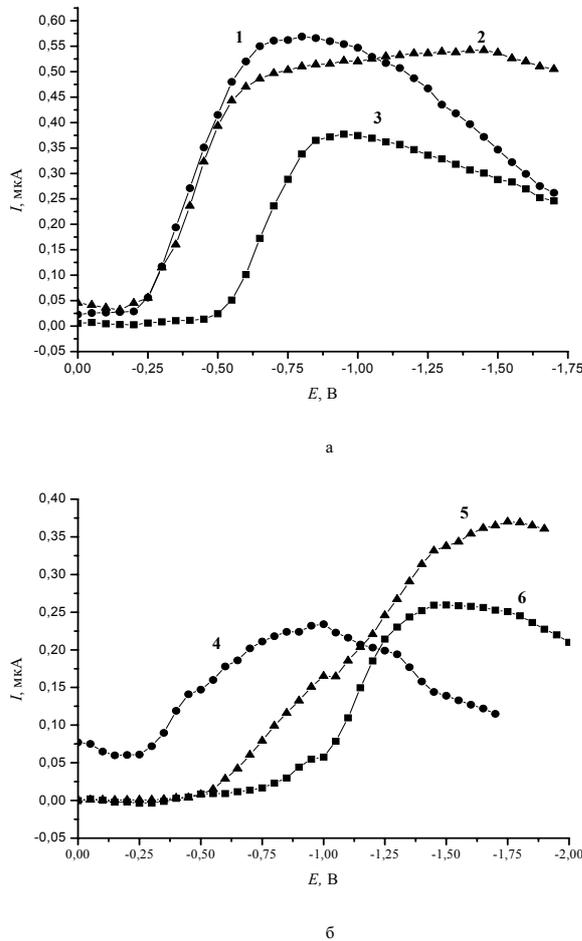


Рис. 1. Зависимости тока анодного пика электроокисления мышьяка от потенциала электролиза с поверхности ЗУЭ: а) кислые фоны: 1 – HCl ; 2 – HNO_3 ; 3 – трилон Б; б) щелочные фоны: 4 – KOH ; 5 – K_2SO_4 ; 6 – Na_2SO_3

Из литературных данных [9] известно, что водород, образующийся при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III), на золоте не сорбируется. Ве-

роятнее всего, что на ЗУЭ сорбируется частица HAsO_2 . На этот факт указывает то, что предельный ток электровосстановления иона AsO_2^- наблюдается при потенциалах, когда поверхность электрода полностью покрыта ионами H^+ как в кислых, так и в щелочных средах. Все эти данные позволяют представить процесс восстановления AsO_2^- следующей схемой:

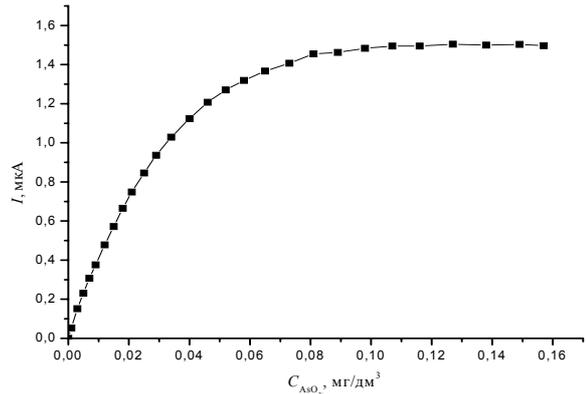
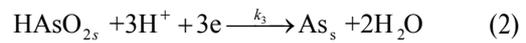


Рис. 2. Зависимость тока анодного пика мышьяка от концентрации ионов AsO_2^-

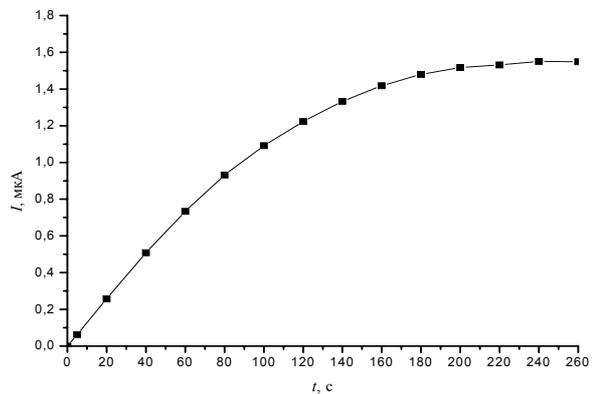


Рис. 3. Зависимость тока анодного пика мышьяка от времени электроконцентрирования

Область независимости тока анодного пика мышьяка от времени электроконцентрирования $\text{AsO}_{2\text{aq}}^-$ наступает уже при временах электроконцентрирования от 80 до 100 с. Эти данные позволяют считать, что образование частиц HAsO_2 и их последующая адсорбция на ЗУЭ протекает быстро, поэтому стадия (1) является равновесной стадией процесса, имеющей константу равновесия $K = k_1/k_2$. Из литературных данных [3, 6] известно, что лимитирующей стадией электрохимической реакции (2) является переход первого электрона. Так как скорость процесса определяется лимитирующей стадией, то кинетическое уравнение электроконцентрирования мышьяка (III) будет иметь вид:

$$\frac{dQ_{\text{As}}}{dt_3} = - \frac{d\Theta_{\text{HAsO}_{2s}}}{dt_3} = k_3 \Theta_{\text{HAsO}_{2s}}^n,$$

где Q_{As} – количество электроосажденного мышьяка при постоянном потенциале электролиза; k_3 – константа скорости реакции электроконцентрирования мышьяка; Θ_{HAsO_2s} – степень заполнения поверхности ЗУЭ адсорбированными частицами $HAsO_{2s}$; n – порядок реакции.

Из зависимости логарифма тока анодного пика мышьяка от логарифма молярной концентрации ($\ln C_{AsO_2^-}$) ионов мышьяка в растворе (рис. 4) установлено, что порядок реакции по мышьяку равен 1. Условия опытов для рис. 4 были следующие: фон – 0,4 моль/дм³ Na_2SO_3 ; $t_3=20$ с, $E_3=-1,6$ В.

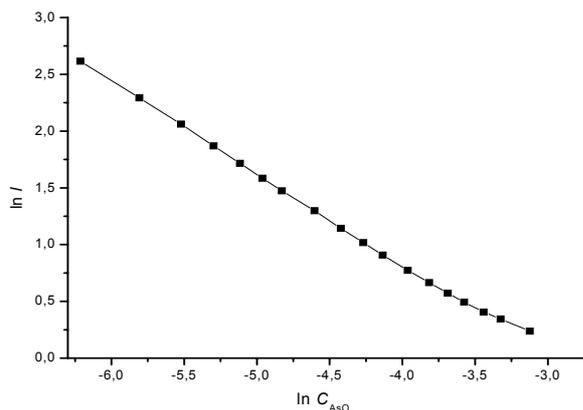


Рис. 4. Зависимость логарифма тока анодного пика мышьяка от логарифма молярной концентрации ионов мышьяка в растворе

Процесс образования частиц $HAsO_{2s}$ на ЗУЭ при потенциалах, когда электрод полностью покрыт ионами водорода, можно описать изотермой Ленгмюра; выражение для скорости электроконцентрирования мышьяка (III) на ЗУЭ примет вид:

$$\frac{dQ_{As}}{dt_3} = -\frac{d\Theta_{HAsO_{2s}}}{dt_3} = \frac{k_3 \cdot K \cdot C_{HAsO_{2s}}}{1 + K \cdot C_{HAsO_{2s}}}$$

где $C_{HAsO_{2s}}$ – концентрация адсорбированных на ЗУЭ частиц $HAsO_{2s}$.

Так как реакция протекает через процесс адсорбции частиц AsO_{2aq}^- на ЗУЭ, то любое вещество, присутствующее в растворе, которое способно адсорбироваться на поверхности электрода при потенциалах электровосстановления частицы $HAsO_{2s}$, будет выступать ингибитором данного процесса. Если в растворе присутствует кислород, который также способен адсорбироваться на ЗУЭ [10], то он будет выступать как ингибитор этой реакции. В присутствии кислорода скорость реакции электроосаждения мышьяка (III) из раствора имеет вид:

$$\frac{dQ_{As}}{dt_3} = -\frac{d\Theta_{HAsO_{2s}}}{dt_3} = \frac{k \cdot K \cdot C_{HAsO_{2s}}}{1 + K \cdot C_{HAsO_{2s}} + K' \cdot C_{O_{2s}}}$$

где K' – константа равновесия процесса сорбции кислорода на ЗУЭ; $C_{O_{2s}}$ – концентрация кислорода на ЗУЭ адсорбированного из раствора. Из этого уравнения видно, что с увеличением содержания кислорода в растворе количество электроосажден-

ного мышьяка будет уменьшаться. При $K \cdot C_{O_{2s}} \gg 1 + K \cdot C_{HAsO_{2s}}$ мышьяк на поверхность электрода осаждаться не будет. Это объясняет тот факт, что определение мышьяка при малых его содержаниях в анализируемом растворе возможно только в обескислороженных растворах.

Для выявления степени участия молекулярного водорода, образующегося при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III), нами были проведены эксперименты на электродах, хорошо сорбирующих водород. А именно, углеродсодержащие электроды (УЭ) модифицировали ионами родия. Электроосаждение родия (III) на поверхность УЭ проводили при потенциале электроконцентрирования $E_3=-0,8$ В в течение времени электронакопления $t_3=500$ с из раствора, содержащего хлорид родия (III) с концентрацией 20 мг/дм³. На электродах, модифицированных родием, анодный пик электроокисления мышьяка не был получен ни на одном из изученных фонов.

Невозможность определения мышьяка на поверхности родий-углеродсодержащего электрода обусловлена тем, что на его поверхности хорошо сорбируется водород, который заполняет всю поверхность электрода и препятствует процессу образования частиц $HAsO_{2s}$ и их последующей адсорбции на ЗУЭ. Поэтому модифицирование поверхности углеродсодержащего электрода золотом является оптимальным при определении мышьяка (III) методом ИВ.

Данные исследования позволили нам более подробно изучить методику определения мышьяка (III) методом инверсионной вольтамперометрии на фоне сульфита натрия с применением в качестве рабочего ЗУЭ при определении мышьяка в природных водах. Для нахождения погрешности использовали формулы [11]. Метрологические характеристики результатов анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики результатов ИВ-определения мышьяка (III) в природных гидрокарбонатно-натриевых водах

Содержание мышьяка, мкг/дм ³	Метрологические характеристики анализа (n=10)				
	Ток пика, мкА	Стандартное отклонение S_0	Относительная погрешность, %	Относительное стандартное отклонение S_r , %	Показатель воспроизводимости, σ_{Rr} , %
0,20	0,143	0,043	2,64	0,014	21
0,31	0,152	0,110	3,62	0,037	20
0,47	0,231	0,0015	0,48	0,0005	17
0,61	0,271	0,0015	7,41	0,0005	19
2,76	0,904	0,0128	9,53	0,0043	21
3,02	0,960	0,0287	1,95	0,00096	20

По данной методике были проанализированы природные воды некоторых промышленно нагруженных территорий Кузбасса. Массовая концентрация мышьяка определялась в аккредитованной ПНИЛ учебно-научно-производственного центра «Вода» Института геологии и нефтегазового дела ТПУ. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание мышьяка в природных водах разных химических типов промышленно нагруженных территорий Кузбасса ($E_s = -1,6$ В, $t_s = 120$ с)

Химический тип природных вод	pH	Общая минерализация, мг/дм ³	Содержание мышьяка в пробах, мкг/дм ³	Относительное стандартное отклонение S_r , %
HCO ₃ -Na-Ca	7,5...7,9	135...164	0,41...0,49	0,011
HCO ₃ -Na-Mg	7,3...8,0	229...499	0,31...1,95	0,235
HCO ₃ -Cl-Na-Mg	7,3...7,8	562...899	0,44...3,02	0,471
HCO ₃ -Na	7,6...8,5	1292...1814	0,20...3,02	0,052
HCO ₃ -SO ₄ -Na	7,7...7,9	1150...1170	0,11...0,31	0,027
HCO ₃ -Cl-Na	8,0...8,2	5829...6053	0,64...2,76	0,285

Из полученных данных видно, что среднее валовое содержание мышьяка в исследуемых водах

колеблется от 0,2 до 1,9 мкг/дм³. Отмечен рост его содержаний в водах с увеличением pH природной воды и степени ее минерализации.

Таким образом, электровосстановление мышьяка (III) возможно как из кислых, так и из щелочных электролитов. Основным мешающим элементом при определении малых концентраций мышьяка (III) является кислород. По этой причине для электровосстановления мышьяка (III) на ЗУЭ нами предложен раствор с оптимальной концентрацией 0,4 моль/дм³ Na₂SO₃ [8], т. к. в этом электролите нет необходимости удалять кислород. В этом случае обескислороживание раствора протекает за счет химического взаимодействия кислорода с ионами SO₃²⁻ и не мешает электровосстановлению мышьяка (III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. – М.: Наука, 1976. – 244 с.
2. Хлынова Н.М., Чemezova К.С. Анодные пленки в инверсионных электрохимических методах. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – 204 с.
3. Jia Z., Simm A.O., Dai X., Compton R.G. The electrochemical reaction mechanism of arsenic deposition on an Au (III) electrode // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – V. 587. – № 2. – P. 247–253.
4. Billing C., Groot D.R., Van Staden J.F. Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulse stripping voltammetry // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 453. – № 4. – P. 201–208.
5. Song Y., Swain G.M. Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode // Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 593. – № 1. – P. 7–12.
6. Li H., Smart R.B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic (III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry // Analytica Chimica Acta. – 1996. – V. 325. – № 1. – P. 25–32.
7. Чemezova К.С. О возможности определения арсенат-ионов методом инверсионной вольтамперометрии на серебряном электроде // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 4. – С. 434–437.
8. Заичко А.В., Иванова Е.Е., Носкова Г.Н. Экспресс-определение As (V) и As (III) в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 19–23.
9. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – М.: Наука, 1981. – 486 с.
10. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. – 584 с.
11. Иванова М.А., Белоглазкина М.В., Богомолова И.В., Федоренко Е.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – М.: РИОР, 2006. – 289 с.

Поступила 29.02.2008 г.