

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. — М.: Наука, 1971. — 252 с.
2. Тутельян В.А., Кныжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. — М.: Изд-во РАМН, 2002. — 224 с.
3. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Гладышев В.П. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т. 58. — № 2. — С. 187–192.
4. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Tsopeas F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques // Analytica chimica acta. — 2002. — V. 467. — № 1–2. — P. 167–178.
5. Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И., Фомина С.В. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 2006. — Т. 61. — № 2. — С. 170–178.
6. Lange B., Van Den Berg C.M.G. Determination of selenium catalytic cathodic stripping voltammetry // Analytica chimica acta. — 2000. — V. 418. — № 1. — P. 33–42.
7. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федюлов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г. Определение Se(IV) методом катодной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью // Журнал аналитической химии. — 2006. — Т. 61. — № 1. — С. 85–91.
8. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде // Журнал аналитической химии. — 2004. — Т. 59. — № 5. — С. 541–546.
9. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. — 1999. — Т. 65. — № 2. — С. 3–6.
10. Ting-guo Wu, Wei-zhi Xiang, Fu-zheng Zhang, Jia-gi Deng. Differential anodic stripping voltammetric determination of selenium in hair and flour at a gold-film electrode // Analyst. — 1988. — V. 113. — P. 1431–1433.
11. Andrews R.W., Johnson D.C. Voltammetric deposition and stripping of selenium (IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1 M perchloric acid // Analytical chemistry. — 1975. — V. 47. — № 2. — P. 294–299.
12. Pereira C.F., Gonzaga F.B., et al. Determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry using gold electrodes made from recordable CDs // Talanta. — 2006. — V. 69. — P. 877–881.
13. Tan S.H., Kounaves S.P. Determination of selenium (IV) at a micro-fabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry // Electroanalysis. — 1998. — V. 10. — № 6. — P. 364–368.
14. Захарова Э.А., Носкова Г.Н. Электрохимические методы изучения поверхности электродных материалов: золотые микроансамбли // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: Труды I Всеросс. научной конф. — Новосибирск, 2009. — С. 342.

Поступила 31.05.2010 г.

УДК 544.06;541.13

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ

Э.М. Габдурахманова, Э.В. Горчаков, Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

Предложен способ расчета для величины смещения потенциала ($\Delta E_{\text{на}}$) в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента (Hg, Bi, In) из электролитического осадка. По этой величине и потенциалу пика электроокисления чистого металла проводится оценка потенциала максимума селективного электроокисления электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения. Сравнение расчетных данных с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав (A_xB_y) образующихся на электроде интерметаллических соединений.

Ключевые слова:

Фазовый анализ, электрохимические методы, инверсионная вольтамперометрия, висмут, индий, платина, ртуть.

Key words:

Phase analysis, electrochemical method, stripping voltammetry, bismuth, indium, platinum, mercury.

Введение

Вопросы фазового состава электролитических осадков, при совместном электроосаждении двух или нескольких элементов, являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов [1–3]. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4–10 атомных слоев, поэтому для оценки фазового состава электролитических осадков иног-

да используют нейтроноактивационный анализ. Чрезвычайно редко используются методы анализа фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков, такие как рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества.

Целью данной работы было оценить фазовый состав бинарных электролитических осадков на основе платины, используя метод 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 см³. Индикаторным электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод. Способы изготовления электродов описаны в книге [1]. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl.

В качестве фонового электролита использовался 1 М раствор HCl. Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале $-1,0$ В за время 60 с из растворов, содержащих ионы ртути(II) и платины(IV), ионы висмута(III) и платины(IV), ионы индия(III) и платины(IV). Для электроконцентрирования платины использовали хлоридный раствор $PtCl_6^{2-}$. Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($W=80$ мВ/с) в области потенциалов от $-0,2$ до $+0,8$ В. Электрохимическую очистку поверхности электрода проводили в течение минуты при потенциале $+1,0$ В в фоновом электролите или механически, полируя электрод о фильтровальную бумагу. Поверхность электрода обновляли после каждого измерения. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Результаты и их обсуждение

Система ртуть-платина. Характерная вольтамперная зависимость электроокисления бинарного электролитического осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода представлена на рис. 1.

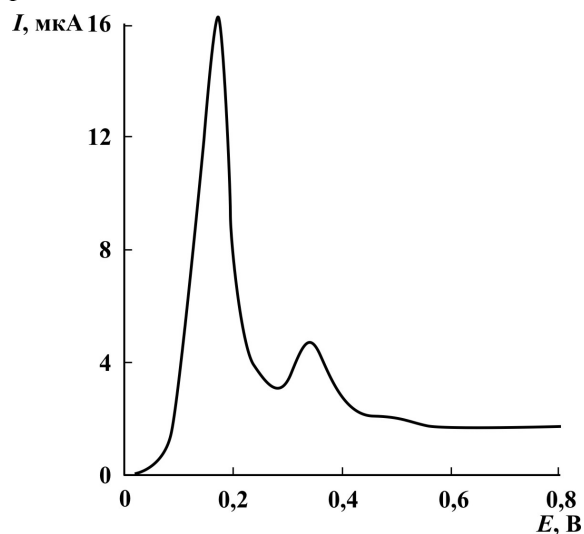


Рис. 1. Вольтамперная зависимость электроокисления осадка Hg-Pt с поверхности графитового электрода. Фон (1 М HCl), $C_{Hg^{2+}}=1,34$ мг/л; $C_{Pt^{4+}}=0,035$ мг/л

Максимум при потенциале $+0,15$ В соответствует процессу электроокисления ртути, осажденной на поверхность графитового электрода (фазовый максимум ртути). Максимум при потенциале $+0,37$ В зависит как от концентрации ионов платины(IV) в растворе, так и от концентрации ионов ртути(II).

При увеличении содержания ионов платины(IV) в растворе, а, следовательно, и в электролитическом осадке, характер вольтамперных зависимостей изменяется: появляется еще один максимум при более положительном потенциале $0,48$ В (рис. 2).

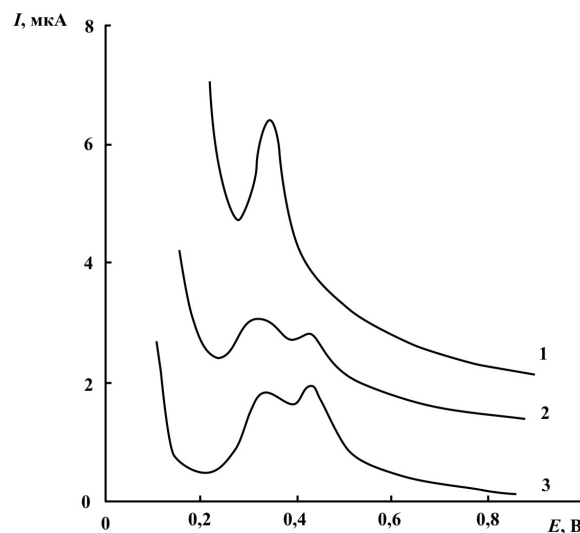


Рис. 2. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка Hg-Pt с поверхности графитового электрода. Условия опытов: фон (1 М HCl), $C_{Hg^{2+}}=1,34$ мг/л; $C_{Pt^{4+}}$: 1) 0,06; 2) 0,12; 3) 0,16 мг/дм³

Для оценки составов соединений при анализе электролитического осадка платина-ртуть был использован метод рентгеновской дифракции при анализе электролитического осадка платина-ртуть [4]. После снятия электролитического осадка ртуть-платина с поверхности графитового электрода на рентгенограмме видны рефлексы, принадлежащие решетке металлической платины, а также кубической решетке интерметаллического соединения $PtHg_4$. После электрорастворения осадка при потенциале $+0,7$ В на рентгенограмме осадка наблюдались только рефлексы платины, а рефлексы ИМС интерметаллического соединения (ИМС) $PtHg_4$ отсутствовали. Этот факт указывает на то, что ртуть из ИМС $PtHg_4$ окисляется полностью, а платина остается на поверхности графитового электрода. Другие ИМС в электролитическом осадке ртуть-платина рентгенофазового метода идентифицировать не удалось.

Анализируя полученные данные, мы высказали предположение, что более положительные, чем ртуть, анодные максимумы на вольтамперной зависимости при электроокислении бинарного осадка обусловлены селективным электроокислением ртути из различных ИМС. Селективное окисление

электроотрицательного компонента из фазы твердого раствора или интерметаллического соединения с более благородным металлом должно происходить при потенциалах более положительных и значительно отличающихся от потенциала окисления фазы чистого электроотрицательного металла [5].

Из литературных данных [6] известно, что очень часто состав электролитического сплава соответствует фазовым структурам, описанным в известных равновесных фазовых диаграммах. Ртуть и платина образуют между собой три ИМС состава PtHg_2 , PtHg_4 , PtHg , что соответствует мольным долям ртути в этих соединениях 0,66; 0,80; 0,50 [7, 8].

Учитывая это предположение, следует считать, что существует корреляционная зависимость между энергией связи в осадке ртуть-платина и потенциалом его анодного максимума. Ранее нами показано [4], что смещение потенциала анодного максимума при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{\text{на}} = E_{\text{на}} - E_{\text{на}}^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{на}}$, $E_{\text{на}}^{\text{см}}$ — потенциал анодного максимума электроотрицательного компонента в чистой фазе; потенциал анодного максимума при его селективном электроокислении из сплава; $\varepsilon_{\text{см}}$ — интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i — мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — температура, К; z — количество электронов.

Как известно, теплоты смешения при сплавообразовании соответственно равны ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга [9]:

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

где $\varepsilon_{\text{A-A}}$, $\varepsilon_{\text{B-B}}$ — энергии разрыва связей металл — металл, χ_{A} , χ_{B} — электроотрицательности компонентов сплава; A и B — металлы

Для расчета энергии смешения при образовании сплава ртуть-платина были использованы энергии разрыва связи металл — металл: $\varepsilon_{\text{Hg-Hg}} = 7,52$ кДж/моль; $\varepsilon_{\text{Pt-Pt}} = 164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{\text{Pt}} = 1,4$; $\chi_{\text{Hg}} = 1,44$. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [10, 11].

Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов ртути и платины равна 85,63 кДж/моль.

Составы ИМС ртуть-платина (мольные доли компонента сплава) определены нами из кулонометрических измерений как отношение площади под каждым анодным максимумом к площади под всеми анодными максимумами селективного электроокисления ртути. Для выделения перекрываю-

щихся максимумов применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов — метод деления сигналов [12]. Основная идея этого метода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала, которое осуществляется с помощью разделяющего сигнала. При этом становятся доступными для анализа сигнал других компонентов, присутствующих в смеси, даже если они перекрываются и явно не видны.

Рассчитанные значения смещения потенциалов максимумов селективного окисления ртути из ИМС могут быть доказательством очередности их расположения на вольтамперной зависимости (рис. 2). По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать выводы о том, при каком потенциале селективно окисляется ртуть из каждого ИМС с платиной.

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных максимумов селективного электроокисления ртути для ИМС с платиной.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов селективного электроокисления ртути из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного максимума Hg, В	Состав ИМС		
	PtHg_2 $X_i=0,66$	PtHg_4 $X_i=0,8$	PtHg $X_i=0,5$
$-\Delta E$	0,23	0,3	0,1
$E_{\text{расч}}$	0,38	0,48	0,28
$E_{\text{эксп}}$	$0,37 \pm 0,2$	$0,48 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,2$

Третий максимум (при потенциале 0,28 В) часто наблюдается на вольтамперной зависимости в форме раздвоенного максимума ртути.

Таким образом, электролитический осадок ртуть-платина представляет собой смесь чистой ртути и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению ртути.

Система висмут-платина. Вольтамперные зависимости электроокисления бинарного электролитического осадка висмут-платина с поверхности графитового электрода приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, на вольтамперной зависимости электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре максимума, налагающихся друг на друга. Максимум при потенциале $E_{\text{п1}} = 0,05$ В совпадает с потенциалом максимума электроокисления висмута с поверхности графитового электрода. Три дополнительных максимума имеют потенциалы: $E_{\text{п2}} = +(0,15 \pm 0,2)$ В, $E_{\text{п3}} = +(0,25 \pm 0,2)$ В, $E_{\text{п4}} = +(0,33 \pm 0,2)$ В. Потенциалы максимумов могут несколько меняться, в зависимости от потенциала электрода сравнения.

В литературе процессы электроокисления электролитического осадка висмут-платина с поверхности индифферентных графитовых электродов не описаны, поэтому непонятны причины появления многочисленных анодных максимумов на зависимости электроокисления осадка.

Высказано предположение, что при электроокислении бинарного осадка происходит селективное электроокисление висмута из различных по составу интерметаллических (ИМС) соединений висмут-платина. Платина с поверхности графитового электрода не окисляется, что доказано нами путем дополнительных исследований поверхности электрода. Исследовалась поверхность электрода после электроокисления осадка висмут-платина путем осаждения на эту поверхность ртути(II). Наблюдалась характерные для электроокисления осадка ртуть-платина вольтамперные зависимости. Очистка электрода от платины производилась механически или электрохимической поляризацией при потенциале 1,2 В.

Количество осадка, осаждаемого на поверхность графитового электрода очень мало; рентгенографическим методом невозможно подтвердить, что электролитический осадок платина-висмут является сплавом, представляющим собой несколько ИМС. Согласно фазовой диаграмме висмут-платина, висмут и платина образуют между собой три ИМС состава $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$ [7, 8], что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,60; 0,50.

Для оценки мольной доли висмута в электролитическом осадке висмут-платина нами использован метод инверсионной вольтамперометрии в варианте кулонометрии.

Чтобы провести исследования методом кулонометрии, необходимо было налагающиеся максимумы разделить. Для выделения перекрывающихся максимумов применен метод математического разделения перекрывающихся сигналов — метод деления сигналов [12].

На рис. 3 (кр. 1–4) представлены анодная вольтамперная зависимость, на которой выделены максимумы селективного электроокисления висмута, полученные после разделения налагающихся сигналов. Составы ИМС висмут-платина (мольные доли компонентов сплава) определены как отношение площади под каждым анодным максимумом к площади под всеми анодными максимумами селективного электроокисления висмута.

Установлено, что анодные максимумы соответствуют мольным долям висмута в электролитическом осадке 0,66; 0,60; 0,50, что предполагает три ИМС висмут-платина с составами $PtBi_2$, Pt_2Bi_3 , $PtBi$.

Для системы висмут-платина были также рассчитаны смещения потенциалов анодных максимумов для всех трех ИМС висмут-платина по ур. (1, 2).

Для расчета энергии смещения при образовании сплава висмут-платина были использованы энергии разрыва связи металл-металл: $\varepsilon_{Bi-Bi}=200,36$ кДж/моль; $\varepsilon_{Pt-Pt}=164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt}=1,4$; $\chi_{Bi}=1,9$. Энергия ковалентных связей и величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных [10, 11]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов висмута и платины равна 185,2 кДж/моль.

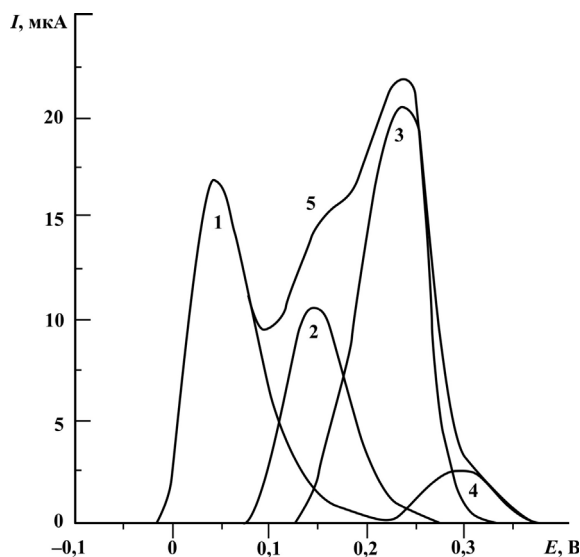


Рис. 3. Вольтамперограммы электроокисления осадка висмут-платина после разделения налагающихся максимумов с использованием метода деления сигналов. Фазовые максимумы: 1) висмута (Bi-Bi); 2) $PtBi_2$; 3) Pt_2Bi_3 ; 4) $PtBi$; 5) исходной вольтамперной зависимости без использования метода разделения сигналов. Условия электроосаждения сплава: фон 1 М НСl, $E_s=-1,0$ В, $\tau_s=60$ с, $C_{Bi(III)}=1$ мг/дм³, $C_{Pt(IV)}=0,05$ мг/дм³

В табл. 2 и на рис. 4 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов анодных максимумов селективного электроокисления висмута для всех трех ИМС с платиной.

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов селективного электроокисления висмута из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного максимума E_m , В	Состав ИМС		
	$PtBi_2$ $\chi_{Bi}=0,66$	Pt_2Bi_3 $\chi_{Bi}=0,60$	$PtBi$ $\chi_{Bi}=0,50$
$-\Delta E$	0,28	0,23	0,16
$E_{расч}$	0,33	0,28	0,21
$E_{эксп}$	$0,32 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,2$

Как следует из рис. 4, потенциал электроокисления висмута из фазы чистого висмута равен 0,05 В.

По рассчитанным потенциалам смещения можно сделать вывод о том, при каком потенциале селективно окисляется висмут из каждого ИМС с платиной. Рассчитанные значения смещения потенциалов максимумов селективного окисления висмута из ИМС могут быть доказательством очередности их расположения на вольтамперной зависимости (рис. 4).

Таким образом, электролитический осадок висмут-платина представляет собой смесь чистого висмута и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению висмута. Это висмут и ряд ИМС на основе висмута и платины: Pt_2Bi_3 , $PtBi_2$, $PtBi$.

Система индий-платина. Вольтамперные зависимости электроокисления бинарного электролитического осадка индий-платина с поверхности

графитового электрода приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, на вольтамперной зависимости электроокисления осадка индий-платина наблюдается два максимума селективного электроокисления индия из ИМС, а также максимум электроокисления индия из фазы чистого индия.

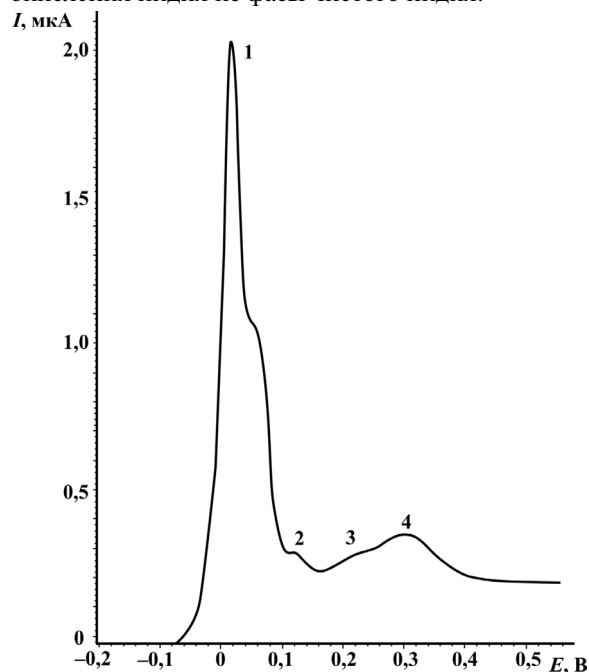


Рис. 4. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка платина-висмут с указанием фазы, из которой происходит селективное электроокисление висмута: 1) Bi-Bi; 2) PtBi; 3) Pt_2Bi_3 ; 4) $PtBi_2$

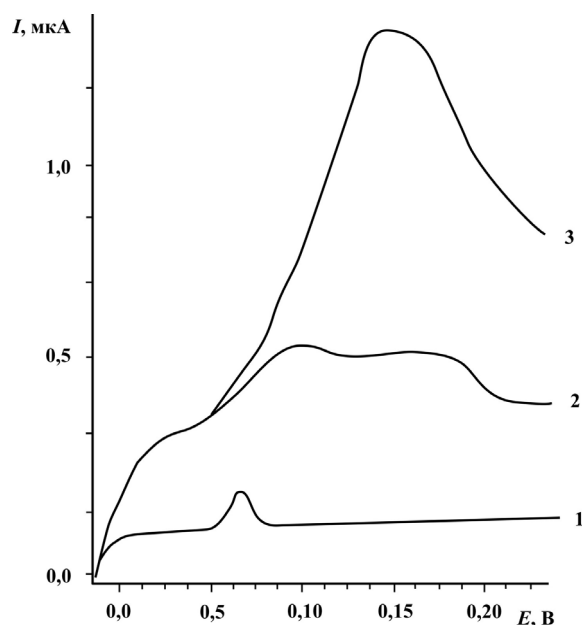


Рис. 5. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка индий-платина. Условия опытов: фон 1 М НСl; $E_s = -0,4$ В, $\tau_s = 100$ с; 1) $C_{In(III)} = 0,25$ мг/дм³; 2) $C_{Pt(IV)} = 0,02$ мг/дм³; 3) $C_{Pt(IV)} = 0,04$ мг/дм³

Согласно фазовой диаграмме индий и платина образуют между собой 7 ИМС состава: Pt_3In , Pt_2In , Pt_3In_7 , $Pt_{13}In_9$,

Pt_2In_3 , $PtIn_2$, Pt_3In_7 , $Pt_{13}In_9$, что соответствует мольным долям индия 0,25; 0,33; 0,40; 0,60; 0,67; 0,70; 0,41.

На основе ур. (1, 2) были рассчитаны потенциалы анодных максимумов селективного электроокисления индия из ИМС, которые могут образоваться на электроде при совместном электроосаждении ионов индия(III) и платины(IV).

Для расчета энергии смешения были использованы энергии разрыва связи металл-металл: $\varepsilon_{In-In} = 103,81$ кДж/моль; $\varepsilon_{Pt-Pt} = 164,04$ кДж/моль; и электроотрицательности металлов: $\chi_{Pt} = 1,4$; $\chi_{In} = 1,7$. Исходные данные взяты из [10, 11]. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов индия и платины равна 140,189 кДж/моль.

В табл. 3 приведены значения потенциалов анодных максимумов селективного электроокисления индия для ИМС с платиной.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментально определенные значения потенциалов максимумов селективного электроокисления индия из различных ИМС с платиной

Потенциал анодного максимума In, В	Состав ИМС						
	Pt_3In $\chi_I = 0,25$	Pt_2In $\chi_I = 0,33$	Pt_2In_3 $\chi_I = 0,60$	Pt_3In_2 $\chi_I = 0,40$	$PtIn_2$ $\chi_I = 0,67$	Pt_3In_7 $\chi_I = 0,70$	$Pt_{13}In_9$ $\chi_I = 0,41$
$\Delta E_{\text{пл(М)}}^{\text{см}}$	-0,030	-0,045	-0,176	-0,070	-0,220	-0,234	-0,075
$E_{\text{расч}}$	-0,030	-0,015	0,116	-0,010	0,160	0,174	0,015
$E_{\text{эксп}}$	—	—	$0,114 \pm 0,2$	—	$0,16 \pm 0,2$	—	—

Сравнение полученных результатов (табл. 3) с экспериментальной вольтамперной зависимостью электроокисления осадка индий-платина, можно сделать вывод: на анодных вольтамперных зависимостях электроокисления электролитического осадка индий-платина (рис. 5) наблюдаются максимумы электроокисления фазы чистого индия ($E_n = -0,06$ В) и максимумы селективного электроокисления индия из ИМС с платиной составов Pt_2In_3 и $PtIn_2$.

Выводы

1. Предложен способ расчета величины смещения потенциала при селективном электроокислении электроотрицательного компонента (Hg, Bi, In) из электролитического осадка.
2. По величине смещения потенциала и потенциалу максимума электроокисления чистого металла выполнена оценка потенциала максимума селективного электроокисления электроотрицательного компонента из интерметаллических соединений.
3. Сравнение расчетных данных и экспериментальных данных, полученных при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав образующихся на электроде интерметаллических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта АБЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» 2009–2010 гг. № 2.1.1/1008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. — М.: Химия, 1988. — 280 с.
- Нейман Е.Я. Некоторые закономерности метода инверсионной вольтамперометрии твердых фаз и его перспективы в аналитической химии // Журнал аналитической химии. — 1974. — Т. 29. — № 1. — С. 438–447.
- Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. Возможности применения пленочной полярографии с накоплением для определения платины // Журнал аналитической химии. — 1971. — Т. 26. — № 6. — С. 1217–1219.
- Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина — металл // Журнал аналитической химии. — 2001. — Т. 56. — № 8. — С. 835–839.
- Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Бокков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. — Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988. — 208 с.
- Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М.: Янус-К, 1997. — 384 с.
- Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Наука, 1979. — 576 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.
- Козин Л. Ф., Нигметова Р. Ш., Дергачева М. Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. — Алма-Ата: Наука, 1977. — 343 с.
- Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — 351 с.
- Лившиц В.Г., Рекинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 279 с.
- Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. Развитие метода деления сигналов (SRRM) для разрешения перекрывающихся инверсионно-вольтамперометрических пиков // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 312. — № 3. — С. 48–53.

Поступила 26.05.2010 г.

УДК 622.331+547.99

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ САИМ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Л.В. Шишмина, Н.В. Чухарева

Томский политехнический университет
E-mail: shishmina@tpu.ru

Представлены результаты сравнительного изучения гуминовых кислот торфа месторождения Саим Томской области и гуминовых кислот, извлеченных из этого же торфа после его предварительной термической модификации, экспериментальными и теоретическими методами. Показана эффективность применения метода интегральных преобразований при обработке результатов термического анализа гуминовых кислот для обнаружения изменений их химической структуры под действием кислотного гидролиза и термического воздействия на торф.

Ключевые слова:

Гуминовые кислоты, состав, свойства, химическая структура, термический анализ, термическое декарбоксилирование, термическая дегидратация, кинетика.

Key words:

Humic acids, composition, properties, chemical structure, thermal analysis, thermal decarboxylation, thermal dehydration, kinetics.

Как показано в работе [1], при нагреве торфа до 250 °С в среде собственных газов разложения наряду с термодеструкцией его компонентов происходят и реакции синтеза, приводящие к изменению выхода групповых составляющих. В частности, наблюдается увеличение выхода гуминовых кислот (ГК), зафиксировано изменение их состава: элементного, функционального. Дальнейшие исследования [2] установили закономерное изменение свойств гуминовых кислот из термообработанных торфов: увеличение степени ароматизации и конденсации, усиление парамагнитных свойств, термической устойчивости и поверхностной активности. В основе изменения свойств ГК, безусловно, лежат преобразования их химической структуры под действием предварительного нагрева торфа

при вышеуказанных условиях. Поэтому продолжение изучения ГК из термообработанных торфов комплексом традиционных методов исследования, совершенствование методов обработки полученной информации позволит выявить некоторые специфические особенности химического строения этих высокомолекулярных природных соединений, глубже понять причину изменения свойств и, в конечном итоге, установить связь между строением и свойствами ГК.

Исходным сырьем для получения гуминовых кислот была аналитическая проба торфа месторождения Саим Томской области. Тип торфа — верховой, вид — сфагново-мочажинный, степень разложения — 15 %. Результаты технического анализа показали зольность на сухое вещество — 2,4 %, вы-