

Введение. Перспективным направлением в вольтамперометрии является использование водорастворимых комплексообразующих реагентов для улучшения селективности определяемых элементов, что позволяет достичь значительно более высокой эффективности и избирательности по сравнению с другими методами [1,2]. Особенностью водорастворимых полимеров является то, что они значительно ослабляют взаимодействие компонентов в металлической фазе на поверхности электрода, что способствует заметному повышению селективности определения ионов металлов в многокомпонентных системах. Это объясняется разной устойчивостью комплексов металлов с полимерными реагентами.

Вещества, способные адсорбироваться на границе раздела электрод-электролит, влияют на электрохимические процессы. Поверхностно-активные вещества, в частности, имеющие полимерную природу, нашли широкое применение для улучшения качества катодных осадков, получения металлических покрытий с заданными свойствами. В работах [3-8] при изучении разряда ионов металлов в кислых электролитах обнаружили заметную поляризацию электрода при введении полимерных соединений (ПАВ) и объяснили данный факт образованием координационных соединений металлов с ПАВ в объеме раствора.

Известно, что одновалентный таллий мало склонен к комплексообразованию [9-12], в то время как ионы металлов, которые являются примесями в составе черного металла, в частности, ионы свинца и железа характеризуются донорно-акцепторными свойствами [13-15]. Поэтому для обеспечения селективного осаждения таллия в состав электролита был добавлен полимерный лиганд – полиэтиленгликоль (ПЭГ). На первом этапе были проведены фундаментальные исследования направленных на установление состава, устойчивости полиэтиленгликолевых комплексов ионов металлов-примесей. С целью прогнозирования возможности протекания реакций комплексообразования проведены расчеты их термодинамических характеристик. Далее показано влияние полиэтиленгликоля на степень чистоты катодного таллия.

Методы исследования

Потенциометрические измерения проведены на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Кондуктометрические исследования выполнены на кондуктометре RHYWE (13702.93., Германия) с платиновыми электродами фирмы Инфраспак-аналит. Все исследования проведены в термостатированных условиях.

Электрохимические измерения проведены на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления в потенциостатическом режиме в растворах 0,001М Tl_2SO_4 , фоновым электролитом служил Na_2SO_4 . Площадь рабочего электрода была равна 1см^2 , в качестве вспомогательного электрода использована платина, а хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

Результаты и обсуждение исследования

Для определения состава образующихся комплексов использованы потенциометрический, кондуктометрический методы. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что ионы Tl^+ практически не образуют координационные соединения с ПЭГ. На рисунке 1а и 1б приведены кривые титрования ПЭГ солями свинца (II), железа (III). Как видно из рисунков, смещение водного раствора ПЭГ с растворами данных солей сопровождается понижением рН среды. Из кривых титрования найдены оптимальные мольные соотношения реагирующих компонентов k ($k=[M^{n+}]/[ПЭГ]$): ПЭГ: Pb^{2+} ($k=0,25$), ПЭГ: Fe^{3+} ($k=0,15$). Следовательно, в исследуемых системах образуются комплексные частицы состава ПЭГ: $Pb^{2+}=4:1$, ПЭГ: $Fe^{3+}=6:1$, т.е. на четыре и шесть составных звеньев полимерного лиганда соответственно приходится один ион металла.

Составы образующихся комплексов ПЭГ- M^{n+} также найдены на основе зависимости удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 2а и 2б). Результаты кондуктометрических исследований находятся в соответствии с потенциометрическими данными.