

УДК 543.632.462

DOI: 10.15372/KhUR20170202

Изучение возможности использования твердых электродов для экспрессного определения теллура в щелочных растворах

Т. П. АЛЕКСАНДРОВА^{1,2}, О. В. КАРУНИНА¹, О. Е. КОПТЯЕВА²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: taleks99@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

(Поступила 02.02.16; после доработки 15.03.17)

Аннотация

Методом вольтамперометрии на обновляемых твердых индикаторных электродах (Au, Pt, Ni и графит) изучено восстановление теллура в щелочных растворах в диапазоне концентраций теллуриит-ионов 0.001–1 моль/л. Обнаружено, что при постоянной концентрации щелочи и концентрации теллура в растворе более 0.2–0.3 моль/л для всех электродов изменяется форма катодной вольтамперной кривой. Показано, что одной из причин этого может быть изменение соотношения концентраций гидроксид- и теллуриит-ионов. Исследованные электроды могут применяться для экспрессного контроля концентрации теллура в щелочном электролите при получении теллура высокой чистоты.

Ключевые слова: теллур, катодное восстановление, щелочной электролит, твердые индикаторные электроды, электроанализ

ВВЕДЕНИЕ

Теллур – редкий элемент, обладающий рядом уникальных свойств. Основные потребители теллура – металлургические предприятия, выпускающие чугун, сталь, сплавы свинца, в которых технический теллур используется как легирующая добавка. Теллур более высокого качества применяется как компонент полупроводниковых материалов для электроники, космической техники, солнечной энергетики. Диапазон областей применения его соединений постоянно расширяется. В последние годы растет спрос на теллур как в традиционных отраслях промышленности, так и в новых сферах его использования. В связи с этим производству теллура высокой степени чистоты уделяется большое внимание.

Основное сырье для получения теллура – анодные шламы электролитического рафинирования меди. Сложность и разнообразие химического состава шламов и сложившиеся традиции на производствах определяют многообразие технологических схем извлечения теллура [1–6]. Почти во всех схемах теллур предварительно переводят в водный раствор его соли либо в твердый диоксид, которые затем восстанавливают до элементарного состояния известными способами. Так, технологическая схема получения теллура на ГМК “Норильский никель” [7] включает следующие основные операции: выщелачивание теллур-содержащего сырья раствором серной кислоты, цементация теллура никелевым порошком, выщелачивание цементата в растворе едкой щелочи, осаждение TeO_2 и электролитическое выделение металла из щелочного

раствора TeO_2 , рафинировочная плавка. (Такая же технология используется и на ООО “Сибхимтехнологии”, г. Бердск).

Процесс электроосаждения теллура из щелочных растворов хорошо изучен [8, 9]. Обычно катодный теллур наращивают в течение 5–7 сут. Уменьшение концентрации теллура в ходе электролиза приводит к снижению выхода по току и к ухудшению качества катодного осадка, поэтому обедненный раствор периодически подкрепляют. В связи с этим необходимо осуществлять экспрессный контроль концентрации теллура в процессе электролиза. По крайней мере, это обязательно для своевременного принятия решения о подкреплении раствора, а также для определения остаточного содержания теллура и правильного выбора времени окончания процесса электролиза. Метод вольтамперометрии, на наш взгляд, наиболее перспективен для решения этой задачи.

Данная работа посвящена изучению восстановления теллура на твердых индикаторных электродах для оценки возможности их использования в электроанализе щелочных теллуристых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили на электрохимическом датчике [10, 11], в котором в одном корпусе совмещены трехэлектродная электрохимическая ячейка [12], устройство для механического обновления твердого индикаторного электрода и потенциостат ИРС-Микро. Индикаторным электродом служили золотая, платиновая или никелевая проволоки диаметром 0.5 мм, а также стержень диаметром 2 мм из порошка спектрального графита, пропитанный эпоксидной смолой с полиэтиленполиамином. Боковая поверхность электрода изолирована от раствора отвержденной эпоксидной оболочкой. Рабочей поверхностью электрода служит торец электрода, обновляемый срезанием тонкого поверхностного слоя непосредственно в анализируемом растворе перед каждым измерением. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – графитовый стержень с боль-

шой поверхностью. Встроенный потенциостат обеспечивал задание потенциодинамического режима получения вольтамперной кривой, регистрацию потенциала и тока, протекающего через электроды, с последующей передачей информации в компьютер. Вольтамперные кривые регистрировали со скоростью развертки 20 мВ/с. В статье значения потенциалов, в том числе и стандартных равновесных, приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

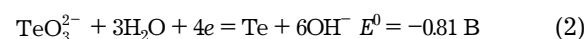
Исследования проводили в фоновом растворе гидроксида калия с разной концентрацией теллура. Концентрация КОН изменялась от 0.4 до 8 моль/л. Раствор теллура с концентрацией 1 моль/л готовили растворением навески TeO_2 в растворе 4 М КОН при нагревании на водяной бане (температура 70–80 °С) и перемешивании в течение 2 ч по реакции



Если раствор имел серый оттенок из-за не растворившегося диоксида теллура, его фильтровали и определяли концентрацию теллура дихроматометрическим титрованием [13]. Растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разведением в растворе 4 М КОН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве индикаторных электродов выбраны золотой, платиновый, никелевый и графитовый электроды. Электрохимическое восстановление Te(IV) на этих электродах в кислых и нейтральных растворах описано в [14–17]. Работ по восстановлению теллура на выбранных электродах в щелочных растворах нами не обнаружено, известны только публикации, посвященные восстановлению Te(IV) в щелочных растворах на ртутном каплющем [18–21] и теллуристом [8, 9] электродах. Согласно этим исследованиям, в щелочных растворах возможны следующие реакции:



Катодные вольтамперные кривые для золотого и платинового электродов в чистом

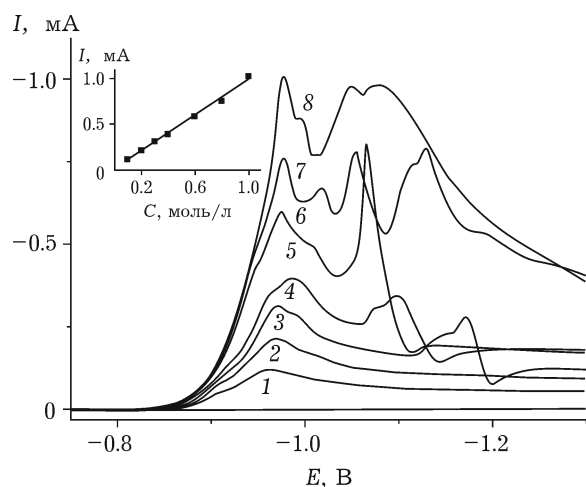


Рис. 1. Вольтамперные кривые восстановления теллура Te(IV) на золотом электроде. Фон – р-р 4 М КОН, концентрация Te(IV) , моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.6 (6), 0.8 (7), 1.0 (8). Здесь и на рис. 2–4: на врезке приведена градуировочная зависимость.

растворе 4 М КОН и в растворах с разной концентрацией теллура приведены на рис. 1, 2. Видно, что бестоковый потенциал исследованных электродов в щелочном растворе близок к нулю. При катодной поляризации до ≈ -0.85 В катодный ток не изменяется. При более отрицательных потенциалах в растворах с концентрацией теллура 0.1–0.2 моль/л (см. рис. 1, 2, кривые 2, 3) наблюдается максимум тока восстановления Te(IV) до Te^0 по уравнению (2). С увеличением концентрации теллура форма вольтамперной кривой изменяется, появляются дополнительные пики в более отрицатель-

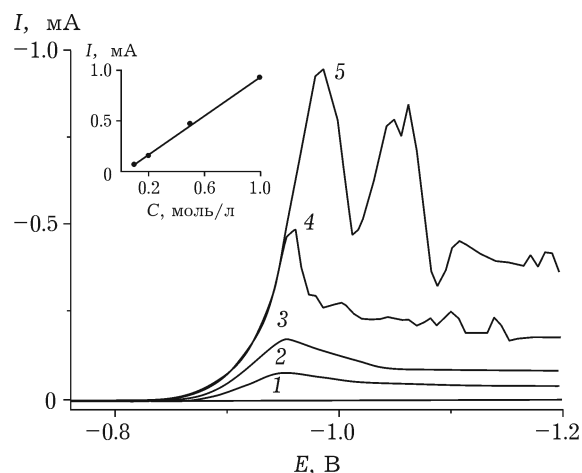


Рис. 2. Вольтамперные кривые восстановления теллура Te(IV) на платиновом электроде. Фон – р-р 4 М КОН, концентрация Te(IV) , моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 1.0 (5). Обозн. см. рис. 1.

ной области потенциалов. При этом положение первого катодного пика сохраняется, а его величина практически линейно зависит от концентрации теллуриг-ионов в растворе.

Установлено, что вольтамперные кривые, полученные на золотом и платиновом электродах, хорошо воспроизводятся. Градуировочные зависимости на этих электродах выходят из нуля и линейны в широком интервале концентраций (0.001–1 моль/л).

Аналогичный характер вольтамперных кривых в растворе 4 М КОН, содержащем теллуриг-ионы в разной концентрации, наблюдался и в случае никелевого электрода. Однако воспроизводимость вольтамперных кривых на этом электроде не удовлетворяет требованиям анализа. В связи с этим восстановление Te(IV) на никелевом электроде нами подробно не исследовано.

Вольтамперные кривые восстановления теллуриг-ионов на графитовом электроде существенно отличаются от зависимостей для металлических электродов. На рис. 3 приведены катодные кривые, зарегистрированные на обновляемом графитовом электроде в растворах 4 М КОН с концентрацией Te(IV) 0.01–0.1 моль/л. Видно, что в области потенциалов от -0.9 до -1.4 В наблюдается волна восстановления Te(IV) с четко выраженным предельным током. На предельном токе волны при потенциалах примерно -1.5 В заметен небольшой максимум, величина которого сла-

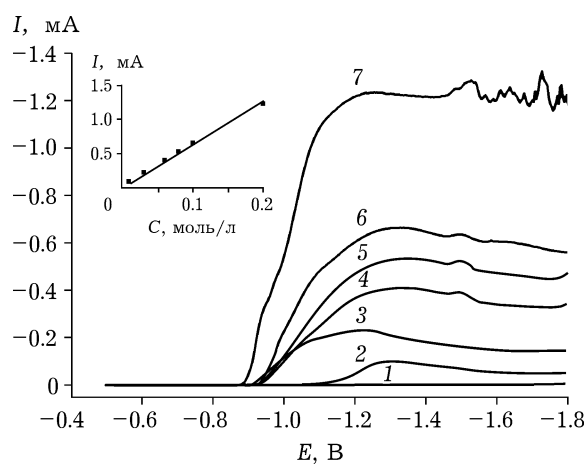


Рис. 3. Вольтамперные кривые восстановления теллура Te(IV) на графитовом электроде. Фон – р-р 4 М КОН, концентрация Te(IV) , моль/л: 0 (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.1 (6), 0.2 (7). Обозн. см. рис. 1.

бо зависит от концентрации теллура в растворе. Такой вид вольтамперной кривой сохраняется вплоть до концентрации теллура 0.2 моль/л. Установлено, что величина предельного тока линейно зависит от концентрации теллура в растворе в интервале 0.01–0.2 моль/л.

Обращает внимание близость потенциала полуволны и стандартного потенциала реакции (2). Вероятно, предельный ток отражает совместное протекание процессов по реакциям (2) и (3). В пользу этого свидетельствуют и данные работы [18], в которой приведены постоянно- и переменноточковая полярограммы восстановления теллура в области потенциалов от -0.8 до -1.5 В. В первом случае получена характерная полярографическая волна. На переменноточковой полярограмме в этой области потенциалов наблюдаются два пика. Первый пик, потенциал максимума которого совпадает с потенциалом полуволны постояннотоковой полярограммы, отвечает восстановлению Te(IV) до металлического теллура, второй, более отрицательный, – образованию теллурид-ионов.

Установлено, что на графитовом электроде, как и на металлических электродах, при фиксированной концентрации KOH (4 моль/л) и увеличении концентрации теллура более 0.2 моль/л изменяется форма вольтамперной кривой и появляются дополнительные пики (рис. 4). Однако, в отличие от металлических, на графитовом электроде вид и область потенциалов

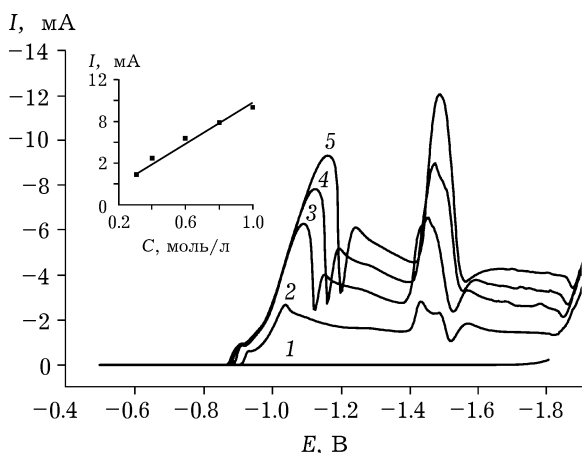


Рис. 4. Вольтамперные кривые восстановления теллура Te(IV) на графитовом электроде. Фон – р-р 4 М KOH , концентрация Te(IV) , моль/л: 0 (1), 0.3 (2), 0.6 (3), 0.8 (4), 1.0 (5).

первичного аналитического сигнала не сохраняются. Тем не менее величина тока пика в области потенциалов $-1.0...-1.2$ В хорошо воспроизводится и линейно зависит от концентрации теллура в растворе в пределах 0.3–1.0 моль/л.

Таким образом, на графитовом электроде в качестве аналитического сигнала в области концентраций теллура 0.01–0.2 моль/л используется величина предельного тока, при более высоких концентрациях – пик в области потенциалов $-1.0...-1.2$ В. Градуировочные зависимости для этих областей концентраций теллура показаны на рис. 3, 4.

Можно предположить, что наблюдаемое нами изменение формы вольтамперной кривой при увеличении концентрации теллура связано с уменьшением концентрации свобод-

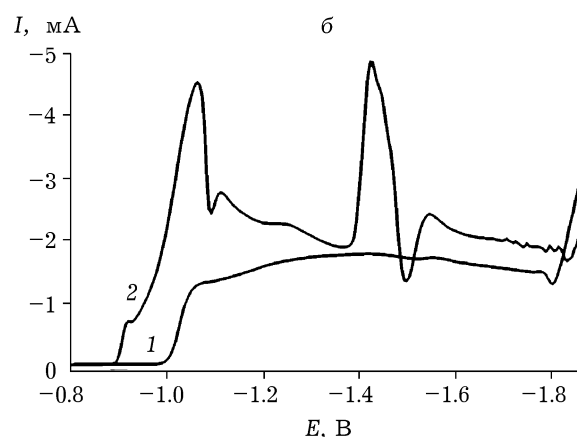
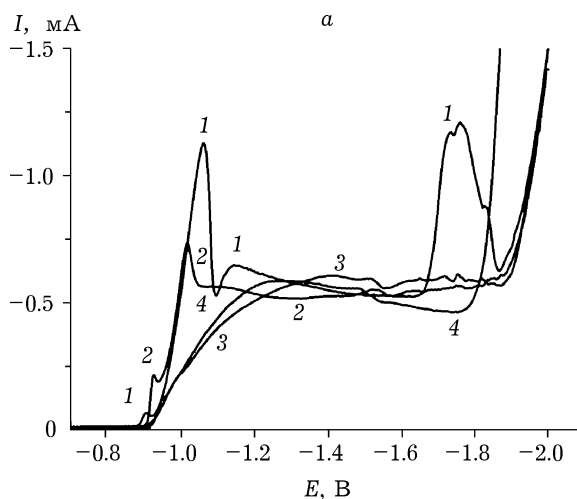


Рис. 5. Влияние концентрации KOH на форму вольтамперной кривой: а – концентрация Te(IV) 0.1 моль/л, концентрация KOH , моль/л: 0.4 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 4.0 (4); б – концентрация Te(IV) 0.4 моль/л; концентрация KOH , моль/л: 8.0 (1), 4.0 (2).

ной щелочи в растворе. Для прояснения этого вопроса получены вольтамперные кривые растворов с фиксированной концентрацией теллуриит-ионов и разной концентрацией КОН. Катодные вольтамперные кривые для растворов с концентрацией Te(IV) 0.1 и 0.4 моль/л представлены на рис. 5. Видно, что концентрация щелочи влияет как на форму вольтамперной кривой, так и на силу тока. Так, при восстановлении теллура из раствора 4 М КОН с содержанием Te(IV) 0.1 моль/л наблюдается волна (см. рис. 5, а, кривая 4). Снижение концентрации щелочи до 2 моль/л и менее приводит к появлению пиков в области потенциалов от -0.9 до -1.1 В и отрицательнее -1.6 В (кривые 1, 2). Напротив, если катодная кривая раствора теллура с концентрацией 0.4 моль/л в растворе 4 М КОН представляет собой кривую с максимумами (см. рис. 5, б, кривая 2), то в случае раствора 8 М КОН она имеет форму волны (кривая 1). Сила тока аналитического сигнала падает с увеличением концентрации щелочи. Таким образом, форма полученных кривых прямо связана с соотношением концентрации щелочи и теллура в растворе.

Аналогичная зависимость силы предельного тока от концентрации щелочи в растворе наблюдалась и на теллуриновом электроде [8, 9]. Различие в величинах силы предельного тока для теллура в растворах с низкой и высокой концентрацией щелочи авторы связывают с разной природой теллуросодержащих частиц в этих растворах.

Результаты проведенного анализа всей совокупности полученных вольтамперных кривых на графитовом электроде приведены в табл. 1. Как видно, в более концентрированных по щелочи растворах (соотношение гидроксид- и теллуриит-ионов не менее 20),

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации щелочи на форму вольтамперной кривой

$C_{\text{TeO}_3^{2-}}$, моль/л	C_{KOH} , моль/л	$C_{\text{KOH}}/C_{\text{TeO}_3^{2-}}$	Форма катодной кривой
1	4	4	Кривая с максимумами
0.5	4	8	« «
0.4	4	10	« «
0.4	8	20	Вольтамперная волна
0.3	4	13	Кривая с максимумами
0.2	4	20	Вольтамперная волна
0.1	4	40	« «
0.1	2	20	« «
0.1	1	10	Кривая с максимумами
0.1	0.4	4	« «

вольтамперная кривая принимает форму волны, а в менее концентрированных наблюдается кривая с максимумами. Таким образом, наблюдаемые изменения связаны с избытком щелочи в растворе.

Зависимости тока от концентрации Te(IV) на графитовом индикаторном электроде использованы для контроля содержания Te(IV) в щелочных электролитах. Анализ проводили в пробах электролита (без разбавления и дополнительной пробоподготовки), отобранных в разное время электролиза. Из данных табл. 2 следует, что полученные результаты сопоставимы с данными дихроматометрического титрования [13]. Точность вольтамперометрического метода ниже дихроматометрического, но вполне удовлетворительна для быстрой оценки содержания теллура в электролите с целью оперативного вмешательства в технологический процесс.

ТАБЛИЦА 2

Результаты определения теллура в щелочных электролитах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Номер пробы	Концентрация теллура, г/л			
	Дихроматометрия		Вольтамперометрия	
	$C \pm \delta$	S_r	$C \pm \delta$	S_r
1	62.1±0.9	0.0057	58±4	0.0273
2	28.1±0.6	0.0093	30±2	0.0237
3	6.0±0.2	0.0144	6.8±0.6	0.0383

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено катодное восстановление теллура на обновляемых твердых электродах (Au, Pt, Ni и графит) в щелочных растворах с целью поиска экспрессного метода контроля концентрации теллура в щелочном электролите, используемом для получения теллура высокой чистоты.

Показано, что на всех электродах при фиксированной концентрации щелочи (раствор 4 М КОН) и увеличении концентрации теллура выше 0.2–0.3 моль/л наблюдается изменение формы катодной вольтамперной кривой, связанное с изменением соотношения концентраций теллурид- и гидроксид-ионов.

Установлено, что платиновый, золотой и графитовый электроды могут быть использованы для оценки концентрации теллура в щелочных электролитах вольтамперметрическим методом анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0019).

Авторы благодарят директора ООО “Сибхимтехнологии” В. В. Яцунова за предоставление реактивов и образцов производственных щелочных теллуридных электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hoffmann E. // *J. Metals*. 1989. Vol. 41, No. 7. P. 33–38.
- 2 Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. / Под ред. К. А. Большакова. М.: Высш. шк., 1976. 320 с.
- 3 Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М.: Высш. шк., 1961. 284 с.
- 4 Лебедь А. Б. Производство селена и теллура на ОАО “Уралэлектромедь”. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с.
- 5 Ha Y.-C., Sohn H.-J., Jeong G.-J., Lee C. K., Rhee K.-I. // *J. Appl. Electrochem.* 2000. Vol. 3. P. 315–322.
- 6 Rhee K.-I., Lee C. K., Yoo C.-S., Kim T.-H., Sohn H.-J. // *Proceed. of the EPD Congress*. 1997. P. 495–496.
- 7 Кисленко Е. А., Тер-Оганесянц А. К., Анисимова Н. Н., Дылько Г. Н., Луцицкий С. Л. // *Цв. металлы*. 2006. № 12. С. 48–50.
- 8 Алекперов А. И. // *Усп. химии*. 1974. Т. 43, Вып. 4. С. 585–611.
- 9 Абраров О. А., Бигелис В. М. Электроосаждение теллура. Т: Фан, 1976. 96 с.
- 10 Александрова Т. П., Скворцова Л. И., Бек Р. Ю., Вайс А. А. // *Сб. тр. симп. “Теория и практика электроаналитической химии”*. Томск, 2010. С. 59–61.
- 11 Aleksandrova T. P., Bek R. Y., Skvortsova L. I., Vais A. A. // *Electroanalysis*. 2011 Vol. 23, No. 5. P. 1073–1080.
- 12 Пат. 2408877 РФ, 2011.
- 13 Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
- 14 Nguyen Van Ngac, Vittori O., Quarin G. // *J. Electroanal. Chem.* 1984. Vol. 167. P. 227–235.
- 15 Traore M., Modolo R., Vittori O. // *Electrochim. Acta*. 1988. Vol. 33, No. 7. P. 991–996.
- 16 Montiel-Santillan T., Solorza O., Sanchez H. // *J. Solid State Electrochem.* 2002. Vol. 6. P. 433–442.
- 17 Деграчева М. Б., Стацюк В. Н., Фогель Л. А. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37, № 6. С. 734–737.
- 18 Schmidt H., Stackelberg M. V. // *J. Polarograph. Soc.* 1962. Vol. 8, No. 3. P. 49–57.
- 19 Lingane J. J., Niedrach L. W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. Vol. 71, No.1. P. 196–204.
- 20 Lingane J. J., Niedrach L. W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70, No.12. P. 4115–4120.
- 21 Panson A. J. // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, No. 10. P. 2177–2180.