



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.13

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_247-52

Г.А. Сейлханова*, Е.Ж. Усипбекова, А. Березовский, А.П. Курбатов
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: g_seilkhanova@mail.ru

Электрохимическое поведение таллия в различных электролитах

Изучено электрохимическое поведение таллия на стеклоглеродном электроде в сульфатных, нитратных и ацетатных растворах. Методом циклической вольтамперометрии исследована кинетика процессов разряда-ионизации таллия, установлена природа лимитирующей стадии катодного восстановления металла. Анализ зависимости величин токов от скорости перемешивания и от скорости развертки потенциала показал квазиобратимость исследуемых электродных реакций. На основе поляризационных кривых для исследуемых систем рассчитаны условные выходы по току для различных скоростей развертки. Максимальный выход таллия по току характерен для сульфатного электролита. Установлено, что в сульфатных, нитратных, ацетатных электролитах параллельно с осаждением таллия происходит выделение водорода.

Ключевые слова: таллий; стеклоглерод; разряд-ионизация; электродный процесс; выход по току.

Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А. Березовский, А.П. Курбатов
Таллийдің әртүрлі электролиттердегі электрохимиялық қасиеті

Сульфат, нитрат және ацетатты ерітінділерде шыныкөміртек электродындағы таллийдің электрохимиялық сипаты зерттелінді. Циклді вольтамперметрия әдісімен таллийдің зарядталу-иондану үрдісінің кинетикасы зерттелініп, металлдың катодтық тотықсыздануының лимиттеуші сатысының табиғаты анықталынды. Айналу жылдамдығынан және потенциалдың бұрылу жылдамдығынан тәуелді ток шамалары талдауларынан зерттелінген электродтық реакциялар жалғанқайтымды екені анықталынды. Әртүрлі бұрылу жылдамдықтарына қарай зерттелінетін жүйе үшін ток бойынша шығымдары поляризациялық қисықтар негізінде есептелді. Таллийдің ток бойынша максималды шығымы сульфатты электролитке тән. Сульфатты, нитратты, ацетатты электролиттерде таллийдің тұнуымен қатарсутегінің бөлінуі қатар жүретіні анықталды.

Түйін сөздер: таллий; шыныкөміртек; разрядталу-иондану; электродты үрдіс; ток бойынша шығым.

G.A. Seilkhanova, E.Zh. Ussipbekova, A. Berezovsky, A.P. Kurbatov
Electrochemical behavior of thallium in various electrolytes

The electrochemical behavior of thallium on glassy carbon electrode in sulfate, nitrate and acetate solutions was studied. The effect of sweep rate and mixing on the process of thallium discharge-ionization was investigated by method of cyclic voltammetry. Also, the nature of the limiting step of the cathodic reduction of metal was defined. Analysis of dependence on the rate of the mixing and rate of the potential sweep showed the quasiinvertibility of electrode reactions. On the basis of the polarization curves for the systems studied the conditional outputs were calculated of current for different scan speeds. The highest output of thallium with respect to current is typical for sulfate electrolyte. Hydrogen evolution was found out to take place in sulphate, nitrate, acetate electrolytes parallel to precipitate the thallium.

Key words: thallium; glassy carbon; discharge ionization; electrode process; output by the current.

Введение

С развитием новейших отраслей науки и техники резко возросла потребность в редких и редкоземельных металлах, используемых в различных отраслях производства и обеспечивающих экономическую и оборонную безопасность любого государства. Сегодня трудно назвать область техники, которая не применяла бы редкие металлы, их сплавы и разнообразные соединения. В частности, металлический таллий используют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов, в полупроводниках, в качестве источника β -излучений (в радиоизотопных приборах). Известно, что сплавы, содержащие таллий, обладают повышенной износостойкостью, инертностью по отношению к кислотам, легкоплавкостью [1, 2]. Следует отметить, что высокая токсичность и летучесть соединений таллия не являются принципиальными препятствиями для использования композиций на его основе в технике [3-5].

Рассеянные редкие металлы, к которым относятся Ga, In, Tl, в основном находятся в форме изоморфной примеси в минералах других элементов и извлекаются попутно из отходов металлургического и химического производства. Поэтому особую актуальность представляют исследования, направленные на разработку экологически безопасных технологий получения чистого таллия, а также его соединений. Наиболее перспективными являются электрохимические методы. Так, в работе [6] анодные поляризационные кривые на вращающемся гладком поликристаллическом таллиевом электроде исследованы в щелочных, сульфатных и ацетатных растворах с различными значениями ионной силы (0,01 – 1,2) и pH (0,5 – 13,8), содержащих добавки 0,1 – 10 мМ Tl_2SO_4 , в области перенапряжений до 0,15 В. Авторами работы [7] проведены исследования электрохимического поведения таллия в растворе 0,25 М HCl на галлиевом и ртутном электродах. Однако обобщенно-критический анализ литературы указывает на недостаточное количество публикаций, посвященных электрохимическому поведению и рафинированию таллия, что обусловлено, вероятно, высокой токсичностью ионов таллия, а также сложностями технологического осуществления его очистки. В связи с этим особую актуальность представляют исследования в области электрохимических методов получения таллия высокой чистоты.

С целью разработки оптимального технологического режима проведения процессов электрорафинирования таллия на первом этапе необходимо исследование его электрохимического поведения в различных электролитах, установление влияния природы электролитов, условий электролиза на катодные и анодные процессы [8]. В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимического поведения таллия в сернокислых, нитратных и ацетатных растворах на стеклоуглеродном электроде, которые могут быть использованы для оптимизации технологии рафинирования черного таллия.

Эксперимент

Измерения проведены на потенциостате – гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный электрод (СУ, площадь электрода составляла 1 см²), в качестве вспомогательного электрода (сравнения) – хлорсеребряный электрод. Стандартные растворы таллия (I) готовили из $TlNO_3$, Tl_2SO_4 , CH_3COOTl согласно методикам, описанным в работе [9]. Циклические поляризационные кривые получены при различных скоростях развертки (концентрация солей таллия составляет 10⁻⁴ моль/л). В качестве фоновых электролитов использованы нитрат, сульфат, ацетат натрия. Для установления лимитирующей стадии электрохимического процесса эксперименты были проведены при различных скоростях перемешивания раствора. Исследуемые растворы перемешивались с помощью магнитной мешалки с определенной скоростью перемешивания.

Результаты и обсуждения

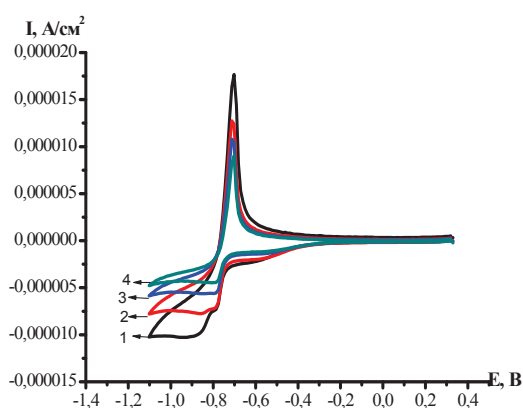
С целью установления закономерностей катодного осаждения и анодного растворения таллия были сняты поляризационные кривые при различных скоростях развертки (концентрация солей таллия 10⁻³ моль/л), которые представлены на рисунках 1-3. Как видно из представленных рисунков, на поляризационных кривых в катодной области наблюдается волна при потенциале -0,80- (-0,85)В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^+ + 1e \rightarrow Tl^0$), а дальше происходит выделение водорода. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале -0,70В, который соответствует растворе-

нию осажденного таллия. Уменьшение скорости развертки потенциала приводит к некоторому уменьшению плотности тока как катодного, так анодного процессов, что может свидетельствовать о диффузионном контроле.

Обладая различными поверхностно-активными и гидратирующими характеристиками, нитрат-, ацетат-, сульфат-анионы оказывают специфическое влияние на электрохимическое поведение ионов таллия (I) [10]. Как известно, органические соединения с полярными группами, в частности ацетат-анион, проявляют поверхностно-активные свойства, в отличие от

неорганических анионов. Адсорбируясь на поверхности катода, ацетат-анионы внедряются между обкладками двойного электрического слоя и вытесняют из него катионы, увеличивая его толщину.

На основе полученных поляризационных кривых были рассчитаны условные выходы по току, которые рассчитали по отношению количества электричества, затраченного на процесс окисления таллия к количеству электричества, затраченного на процесс восстановления таллия, для исследуемых систем с фоновыми электролитами, которые представлены в таблице 1.



1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5 мВ/с

Рисунок 1 - Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 на стеклоглеродном при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л

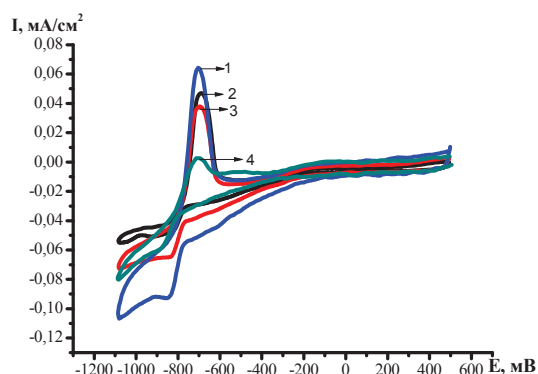
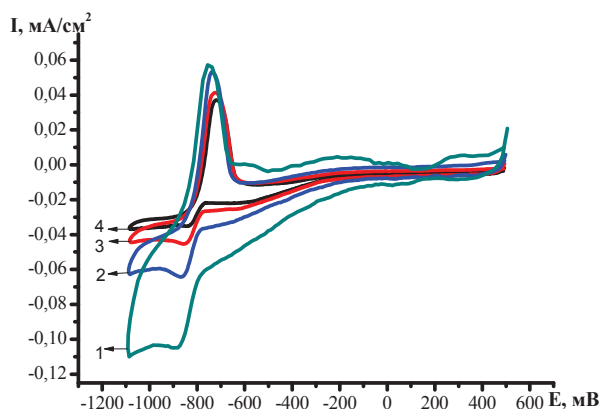


Рисунок 2 - Циклические поляризационные кривые $TlNO_3$ на стеклоглеродном электроде, электроде, при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л



1 – 50, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5 мВ/с

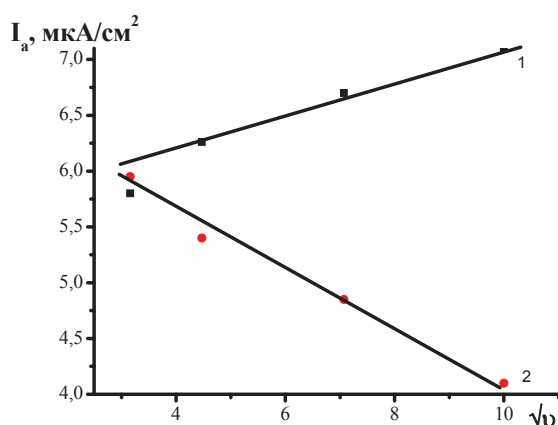
Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые $TlAc$ на стеклоглеродном электроде, при разных скоростях развертки, $c=10^{-4}$ моль/л

Как видно из представленной таблицы, с ростом скорости развертки потенциала в системе с участием ацетат-анионов выход по току уменьшается, что, вероятно, обусловлено его поверхностно-активными свойствами. На стеклоуглероде в сульфатных электролитах величина выхода металла по току больше, чем в других системах, потому что в сульфатных электролитах протекает меньше побочных реакций. В случае нитратных растворов малая величина

выхода по току, вероятно, обусловлена процессами восстановления нитрат ионов ($\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$), для ацетатных электролитов причина связана с возможностью органического аниона, вследствие его поверхностной активности, встраиваться в двойной электрический слой, в результате чего изменяется его строение. Установлено, что в сульфатных, нитратных, ацетатных электролитах параллельно с осаждением таллия происходит выделение водорода.

Таблица 1 – Условные выходы по току таллия, рассчитанные на стеклоуглероде в сульфатных, нитратных и ацетатных электролитах (с фоновыми электролитами)

Электрод	Скорость поляризации, мВ/с	Условный выход по току таллия из ацетатного электролита, %	Условный выход по току таллия из нитратного электролита, %	Условный выход по току таллия из сульфатного электролита, %
Стеклоуглерод –СУ, ($C_{\text{электролитов}} = 10^{-3}$ МОЛЬ/Л)	50	14	32	60
	20	22	42	73
	10	24	31	53
	5	31	25	51



1) в катодной области

2) в анодной области

Рисунок 4 – Зависимость величин токов пиков от корня квадратного из скорости развертки (Tl_2SO_4 , $c=10^{-4}$ моль/л)

Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований выбран сульфатный электролит с использованием фонового электролита (Na_2SO_4) на стеклоуглероде.

Для установления природы лимитирующей стадии процессов осаждения ($\text{Tl}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Tl}^0$) и растворения ($\text{Tl}^0 \rightarrow \text{Tl}^+ + 1e^-$) таллия проведен анализ зависимости величины тока пика таллия от скорости развертки потенциала. Как видно из рисунка 4, с повышением величины скорости развертки наблюдается рост тока пиков. Это может указывать

на диффузионный режим протекания электродных процессов, так как при увеличении скорости развертки наблюдается линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости развертки.

С целью подтверждения природы лимитирующей стадии электродного процесса проведены исследования по влиянию скорости перемешивания раствора на ход поляризационных зависимостей (рисунок 5). Как видно из полученных поляризационных кривых, с увеличением скорости

перемешивания электролита наблюдается рост токов восстановления таллия. При этом наблюдается линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости перемешивания, что также подтверждает диффузионную природу катодного процесса. В анодных процессах пики прописываются как результат растворения осажденного таллия, которые имеют острый вид (рисунок. б), что указывает на кинетическую природу исследуемого процесса. В случае диффузионного режима, как известно, анодные пики имеют более пологий вид. Разница между потенциалами катодного и анодного процессов (100 мВ) свидетельствует, вероятно, о квазиобратимости.

Заключение

Изучено электрохимическое поведение таллия на стеклоуглеродном электроде в сульфатных, нитратных и ацетатных растворах. Установлена линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из ско-

рости развертки и скорости перемешивания раствора, что указывает на то, что электрохимический процесс восстановления таллия протекает в диффузионном режиме, а анодный процесс по характеру пиков имеет, вероятно, кинетическую природу. Максимальный условный выход по току таллия характерен для сульфатного раствора, что обусловлено меньшим вкладом побочных реакций. Полученные результаты исследования электрохимического поведения таллия могут быть полезны при разработке технологии его рафинирования.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н., доценту кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби Серикбаеву Б.А. за помощь при постановке и планировании эксперимента.

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка электрохимического рафинирования индия и таллия из полиметаллического сырья Казахстана».

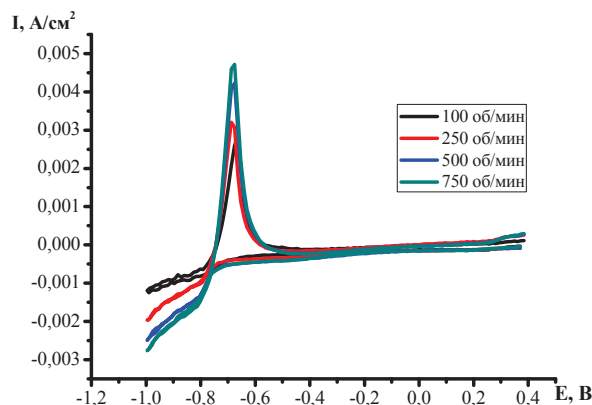


Рисунок 5 - Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях перемешивания раствора, $v = 20$ мВ/с, $c = 10^{-3}$ моль/л

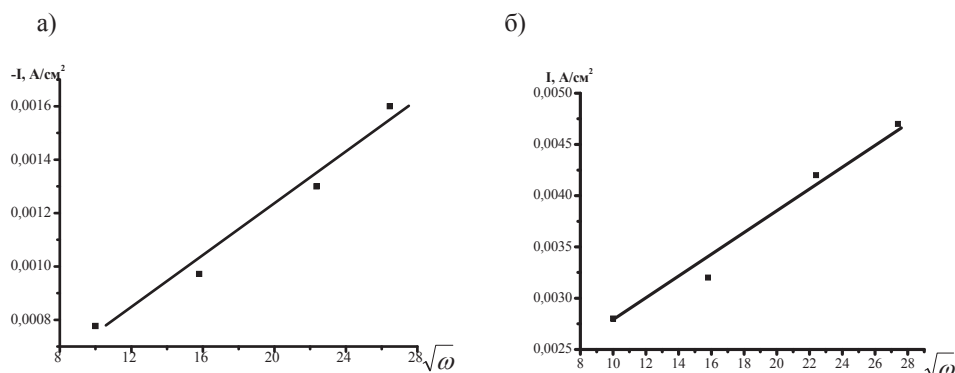


Рисунок 6 – Зависимость плотности тока катодных (а) и анодных (б) пиков от $\sqrt{\omega}$, где ω – скорость перемешивания (Tl_2SO_4 , $c = 10^{-4}$ моль/л)

Литература

- 1 Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.60, №11. – С.1187-1192.
- 2 Cheraghi S., Taher M.A., Fazelirad H. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether // *Microchimica Acta*. – 2013. – Vol.180. - P.1157–1163.
- 3 De Leenheer A., Nelis H., Lambert W. Fat-soluble vitamins // *Encyclopedia of Analytical Science*, Edited by Townshend A. – London: Academic Press, 1995. – Vol. 9.
- 4 Moeschlin S. Thallium poisoning // *Clinical Toxicology*. – 1980. – Vol.17. - P.133–146
- 5 Limon-Petersen J.G., Streeter I., Rees N.V., Compton R.G. Voltammetry in Weakly Supported Media: The Stripping of Thallium from a Hemispherical Amalgam Drop. Theory and Experiment // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol.112. - P.17175–17182
- 6 Козина С.А. Инверсионная вольтамперметрия таллия на ртутном пленочном электроде // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т 58, №10. – С.1067-1071.
- 7 Васильев С.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А.. Влияние состава раствора на кинетику активного растворения таллия // *Электрохимия*. -Левицкая С.А., Алдамжарова С.Х., Зебрева А.И. Электрохимическое поведение таллия на ртутном и галлиевом электродах // *Известия АН КазССР. Серия химическая*. -Калинкин И.П. **Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия**. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – Ч. I. - 964 с.
- 8 Батенков В.А. Электрохимия полупроводников: учебное пособие. -Haritonov SV, Zarembo VI (2005) *Journal of Analytical Chemistry* 60:1056-1061.
- 9 Cheraghi S, Taher MA, Fazelirad H (2013) *Microchimica Acta* 180:1157–1163.
- 10 De Leenheer A, Nelis H, Lambert W (1995) Fat-soluble vitamins. *Encyclopedia of Analytical Science*, Vol.9, Ed. A. Townshend, Academic Press, London-San Diego. P.5382-5392. ISBN: 0122267001.

References

- 1 Haritonov SV, Zarembo VI (2005) *Journal of Analytical Chemistry* 60:1056-1061.
- 2 Cheraghi S, Taher MA, Fazelirad H (2013) *Microchimica Acta* 180:1157–1163.
- 3 De Leenheer A, Nelis H, Lambert W (1995) Fat-soluble vitamins. *Encyclopedia of Analytical Science*, Vol.9, Ed. A. Townshend, Academic Press, London-San Diego. P.5382-5392. ISBN: 0122267001.
- 4 Moeschlin S (1980) *Clinical Toxicology* 17:133–146.
- 5 Limon-Petersen JG, Streeter I, Rees NV, Compton RG (2008) *J Phys Chem C* 112:17175–17182.
- 6 Kozina SA (2003) *J Anal Chem* 58:1067-1071.
- 7 Vassiliev SY, Tsirlina GA, Petrii OA (1995) *Electrochemistry [Electrokhimiya]* 31:163-168. (In Russian)
- 8 Levitskaya S.A., Aldamjarova S.H., Zebreva A.I. (1983) *News of the Academy of Sciences of Kazakh SSR. Chemical series [Izvestiya Akademii Nauk Kazakhskoi SSR]* 36:26-287 (In Russian).
- 9 Kalinkin IP (2002) *The new handbook chemist and technologist. Analytical chemistry [Novyyi spravochnik himika i tehnologa. Analiticheskaya himiya]*, Part I. ANO NPO «Mir i semya», St. Petersburg, Russia. (In Russian) ISBN: 5943650466
- 10 Batenkov VA (2002) *Electrochemistry of semiconductors: Textbook [Elektrokhimiya poluprovodnikov: Uchebnoe posobie]*, 2nd edition. Publishing house of Altay State University, Barnaul, Russia. (In Russian)