

МЕТОД СИСТЕМНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАК СПОСОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

ТРУБАЧЕВА Л. В., ЛОХАНИНА С. Ю., ТРУБАЧЕВ А. В.

Удмуртский государственный университет, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1

АННОТАЦИЯ. Электрохимическое поведение ионов металлов в минерально-органических средах характеризуется зависимостью протекания соответствующих катодных и анодных реакций от качественного состава и физико-химических свойств данных сред, количественного соотношения базовых компонентов. В данных условиях происходит образование смешаннолигандных металлокомплексов, проявляющих различную активность в электродных процессах, что позволяет избирательно формировать электрохимические сигналы аналитов как на катодных, так и на анодных участках вольтамперограмм. Данные зависимости положены в основу метода системной селективности, являющегося удобным аналитическим инструментом в вольтамперометрии металлов, а также в технологии электролитического осаждения заданных составов металлических покрытий. Описаны процессы образования металлокомплексов в минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью во взаимосвязи с их электрохимическими характеристиками, представлены соответствующие корреляционные зависимости, приведены примеры применения метода системной селективности в исследовании вольтамперометрического поведения меди(II) и кадмия(II) в средах, содержащих диметилформамид и диметилсульфоксид.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: электрохимические реакции, металлокатионы, минерально-органические электролиты, селективность.

ВВЕДЕНИЕ

Минерально-органические среды находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства. Это связано с тем, что при замене водной компоненты на неводный растворитель удается осуществлять многие химические реакции, которые в обычных условиях не дают выход необходимого продукта, упрощается технология получения веществ, улучшается их качество. В ряде случаев использование минерально-органических сред позволяет достичь принципиально новых результатов. Так, применение неводных сред привело к разработке химических источников тока с анодом из активных металлов, к простым и эффективным методам электровыделения металлических сплавов, которые из водных растворов невозможно получить вообще, другим достижениям.

В целом, применение минерально-органических электролитов на практике связано с возможностью оптимизации физико-химических характеристик получаемых на их основе систем.

Важную роль такие электролиты играют в качестве реакционных сред при реализации различных электрохимических процессов. Так, в работе [1] показано, что добавление бипиридила в диметилформамидный раствор, содержащий ионы кобальта(II), никеля(II) и железа(II), приводит к стабилизации восстановленных форм металлов и предотвращает процесс их электрохимического осаждения и образования нерастворимых металлических ассоциатов.

Авторы работы [2], говоря о развитии инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) методов определения металлов, указывают на перспективность применения водных растворов органических веществ для электрохимического определения малых концентраций ионов металлов (на уровне 10^{-7} – 10^{-6} М). Показано, что использование водорастворимых полимерных реагентов расширяет аналитические возможности метода ИВ за счет

повышения его селективности и позволяет одновременно определять ионы металлов, которые в отсутствие органического реагента не дают отдельных сигналов.

В работах [3, 4] авторы подчеркивают важность учета природы растворителя и образования комплексов различной природы при разработке и создании новых вольтамперометрических сенсоров, в [5, 6] отмечается важная роль состава фонового раствора, содержащего органический компонент, при электровосстановлении ионов различных *d*-металлов.

Применение смешанных минерально-органических растворителей в вольтамперометрии металлов позволяет расширить область эффективных фоновых сред для селективного определения их малых количеств. В предыдущих работах авторов установлены общие закономерности электрохимического поведения различных металлокатионов в электролитах на основе сильносольтватирующих органических растворителей, таких, как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА) [7, 8], предложен механизм образования электрохимически активных молекулярных нанокластеров *d*-металлов в данных условиях [9].

Представляет интерес применение установленных закономерностей для моделирования аналитических условий, позволяющих обеспечивать избирательное формирование электрохимических сигналов ионов металлов с использованием как катодных, так и анодных реакций, что важно для создания эффективных методов анализа многокомпонентных химических сред, а также технологий электролитического осаждения заданных составов металлических покрытий.

В данной работе описаны процессы образования металлокомплексов в кислых водно-органических средах, предложен метод системной селективности для вольтамперометрического определения металлокатионов, продемонстрированы его возможности на примере системы медь(II) – кадмий(II) – диметилсульфоксид – диметилформамид-хлорид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы исследуемых растворов металлов регистрировали на полярографическом анализаторе РА-2 (Чехия) и полярографе универсальном ПУ-1 (Белоруссия) в режиме линейной развертки поляризующего напряжения, задавая различные скорости сканирования потенциала (от 0.1 до 2.0 В/с) в области потенциалов от 0.0 до -2.1 В.

Исследования проводили в термостатируемой электрохимической ячейке, используя в качестве рабочего электрода стационарный ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке либо ртутный капаящий электрод, все потенциалы указаны относительно электрода Hg|Hg₂Cl₂ KCl (нас.).

Растворы в ячейке деаэрировали аргоном в течение 5 минут, после чего снимали вольтамперограммы, поддерживая температуру постоянной и равной 25 ± 0.1 °С.

Рабочие растворы деполаризаторов готовили растворением точных навесок соответствующих металлов либо их нитратов в 0.1 М HClO₄ при нагревании, электролиты для полярографирования – смешением в мерной колбе емкостью 25 см³ соответствующих аликвот растворов металлов, органических растворителей (диметилформамида, диметилсульфоксида), и неорганических кислот (или их солей), доводя объем до метки дистиллированной водой.

Необходимые значения рН исследуемых растворов устанавливали с помощью иономера И-120М (Россия) добавлением соответствующих количеств растворов гидроксида натрия или хлорной кислоты. Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Уравнение потенциала для систем «металлокомплекс-металлокацион-лиганд»

Формирование электроаналитических сигналов ионов металлов в минерально-органических электролитах зависит от физико-химических свойств данных сред, их химического состава, соотношения органического и неорганического компонента, при этом одним из определяющих факторов является образование в растворе смешаннолигандных комплексных частиц металлов, включающих в состав координационной сферы молекулы органических растворителей и неорганических анионов, электрохимически активные формы которых имеют различные концентрационные области существования.

Электровосстановление комплексов сопровождается образованием атомов металла на поверхности электрода и высвобождением лигандов, образующих внутреннюю и внешнюю координационные сферы комплекса. Уравнение обратимой электродной реакции с участием простых одноядерных комплексов MX_i можно записать в общем виде:



где i – число координированных ионом металла лигандов X ($i = 0, 1, \dots, n$).

В смешанных водно-органических растворах комплексы MX_i наряду с лигандами X содержат также молекулы растворителя S (воды или другого растворителя) и их общую химическую формулу можно записать в виде $MX_i(S)_{n-i}$, где n – координационное число комплекса, равное числу донорных атомов, непосредственно связанных с центральным ионом металла. Если в растворе присутствуют соизмеримые количества ионов металла, связанных с различным числом координированных лигандов, то общую концентрацию ионов металла-комплексобразователя можно выразить следующим образом:

$$C_{M^{z+}} = \sum_{i=0}^n [MX_i] = [M^{z+}] \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i, \quad (2)$$

где β_i – общая концентрационная константа устойчивости комплекса MX_i , равная

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M^{z+}][X]^i}. \quad (3)$$

Уравнение (2) справедливо в том случае, если между всеми комплексами в растворе и частицами, из которых они образуются, существует равновесие, при этом предполагается, что в растворе присутствует большой избыток фонового электролита, природа и концентрация которого оказывают влияние на константу устойчивости β_i . Общая концентрация лиганда, C_X , складывается из концентрации свободного лиганда $[X]$ и концентрации лиганда, связанного в комплексы:

$$C_X = [X] + \sum_{i=0}^n i [MX_i] = [X] + [M^{z+}] \sum_{i=0}^n i \beta_i [X]^i. \quad (4)$$

Равновесный потенциал амальгамного электрода можно выразить через концентрацию любого из присутствующих в растворе комплексов с помощью уравнения Нернста:

$$E = E_{MX_i/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[MX_i]}{[M][X]^i}, \quad (5)$$

где E^0 – формальный потенциал системы MX_i/M , $[M]$ – концентрация атомов металла в амальгаме.

Если $i = 0$, то уравнение (5) принимает вид:

$$E = E_{M^{z^+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z^+}]}{[M]}. \quad (6)$$

Подставив выражение для $[M^{z^+}]$ из уравнения (1) в (6), получим:

$$E = E_{M^{z^+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \beta_i + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[MX_i]}{[M][X]^i}. \quad (7)$$

Из сопоставления уравнений (5) и (7) следует, что

$$E_{MX_i/M}^0 = E_{M^{z^+}/M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_i, \quad (8)$$

т.е. стандартный потенциал системы MX_i/M будет иметь тем более отрицательное значение, чем больше значение общей константы устойчивости комплекса MX_i .

Если известны концентрации $[MX_i]$ и $[X]$, отвечающие определенному значению равновесного потенциала E , то по уравнению (5) можно рассчитать i и $E_{M^{z^+}/M}^0$, а затем с помощью уравнения (8) – константу устойчивости β_i . Потенциал $E_{M^{z^+}/M}^0$ определяют в растворе, не содержащем лиганда X , когда $C_{M^{z^+}} = [M^{z^+}]$.

Уравнение, связывающее равновесный потенциал с общей концентрацией ионов металла в растворе получим, подставив выражение для $[M^{z^+}]$ из уравнения (2) в уравнение (6):

$$E = E_{M^{z^+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{M^{z^+}}}{[M]} - \frac{RT}{zF} \ln \sum_{i=0}^n \beta_i [X]^i. \quad (9)$$

Уравнение (9) описывает равновесный потенциал амальгамы металла (при $[M] = \text{const}$), находящейся в равновесии с одноядерными комплексами при ступенчатом комплексообразовании. Видно, что при $[X] = \text{const}$ между E и $\ln(C_{M^{z^+}}/[M])$ должна существовать линейная зависимость с наклоном RT/zF , причем с увеличением $[X]$ электродный потенциал будет смещаться в сторону более отрицательных значений.

Если концентрация одного из существующих в растворе комплексов, например, высшего комплекса MX_n , намного превышает концентрации всех других комплексов, то под знаком суммы в уравнении (9) можно ограничиться учетом лишь последнего слагаемого, тогда:

$$E = E_{M^{z^+}/M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_n + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{M^{z^+}}}{[M]} - n \frac{RT}{zF} \ln [X]. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что при наличии в растворе одного вида комплексов MX_n между E и $\ln[X]$ должна существовать линейная зависимость с угловым коэффициентом $-nRT/zF$, из которого можно рассчитать число лигандов n . Если концентрация лиганда намного превосходит общую концентрацию металла, то связанным в комплексы лигандом можно пренебречь и считать $[X] = C_x$. Из (10) также следует, что если в некотором интервале концентраций лиганда в растворе присутствует практически лишь один вид комплексов MX_i , то между E и $\ln[X]$ должна существовать линейная зависимость с наклоном $-iRT/zF$. Значение коэффициента $\partial E/\partial \ln[X]$, кратное iRT/zF , свидетельствует о присутствии в растворе одного вида комплексов MX_i . Линейные участки на кривых $E - \ln[X]$, отвечающие присутствию в растворе комплексов MX_i с $i < n$, наблюдаются достаточно редко, т.к. наряду с комплексами MX_i обычно присутствуют соизмеримые количества близких по составу комплексов (MX_{i-1} , MX_{i+1}) и зависимость $E - \ln[X]$ при указанных условиях не прямолинейна.

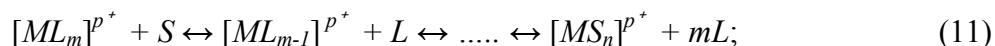
Уравнение взаимосвязи потенциала и энергии сольватации для систем «металлокомплекс-металлокатион-лиганд»

В минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью ионы металлов образуют сравнительно устойчивые сольватные комплексы, что оказывает влияние на основные электрохимические характеристики системы.

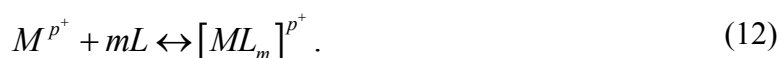
Координирующие растворители, S , с достаточно высокими значениями донорных чисел, участвующие в процессе комплексообразования, являются такими же равноправными лигандами, как и L .

Влияние растворителя на процессы комплексообразования сводится к двум основным аспектам:

а) изменение состава координационной сферы:



б) изменение термодинамических характеристик комплекса (прежде всего, констант устойчивости):



$$K_y = \frac{[ML_m]^{p+}}{[M]^{p+} \cdot [L]^m}. \quad (13)$$

Растворитель является эффективным элементом управления отношений концентраций различных равновесных комплексных форм.

Связь константы устойчивости в смешанном растворителе и константы устойчивости комплекса в воде с молярной долей x_S неводного растворителя и коэффициентами активности ионов, участвующих в координационно-химическом равновесии, выражается зависимостью:

$$\ln K_y^S = \ln K_y^{H_2O} + \frac{x_S}{RT} (l_{M^{p+}} + l_{A^-} - l_{MA_p}) + \ln \left[\frac{\gamma_{M^{p+}} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA_p}} \right]_{H_2O} - \ln \left[\frac{\gamma_{M^{p+}} \cdot \gamma_{A^-}}{\gamma_{MA_p}} \right]_S, \quad (14)$$

где l – постоянные для ионов металла, лиганда и комплексного иона.

Из уравнения (14) следует, что величина $\ln K_y^S$ линейно зависит от x_S тогда, когда отношение коэффициентов активности в растворителе S близко к l , либо пропорционально x_S .

Следует отметить, что достаточно эффективно влиять на степень закомплексованности ионов металлов в минерально-органических средах можно лишь в тех случаях, когда значения K_y сравнительно невелики.

С учетом процессов комплексообразования с участием растворителя S скорость необратимого катодного процесса при большом избытке свободного лиганда можно выразить уравнением:

$$\frac{i}{I - \frac{i}{i_{d_k}}} = -zFk_k^0 \frac{\beta_k [S]^k c_{M^{z+}}}{\sum_{i=0}^n \beta_i [S]^i} \exp\left(-\frac{\alpha' zFE}{RT}\right), \quad (15)$$

где i_{d_k} – плотность предельного тока диффузии присутствующих в растворе комплексов, α' – кажущийся коэффициент переноса катодного процесса, равный αz .

При медленном переносе электронов к комплексам $M^{(z)}S_k$, которые находятся в равновесии с присутствующими в растворе комплексами $M^{(z)}S_i$ ($i = 0, 1, \dots, n$), уравнение необратимой катодной волны можно записать следующим образом:

$$\frac{\bar{I}}{\bar{I}_{d_k} - \bar{I}} = 0,866t^{1/2}D^{-1/2} \frac{k_k^0 \exp\left(-\frac{\alpha' FE}{RT}\right)}{\sum_{i=0}^n \left(\frac{[S]^{i-k}}{\beta_{i_k}}\right)}, \quad (16)$$

где \bar{I} – средняя сила катодного тока, наблюдаемого при потенциале электрода E ; \bar{I}_d – средняя сила предельного катодного тока, определяемая диффузией комплексов $M^{(z)}S_i$; имеющих коэффициент диффузии D ; t – период капания РКЭ (предполагается, что $[S]$ значительно превосходит $C_{M^{z+}}$).

Если в растворе присутствуют лишь комплексы $M^{(z)}S_n$, то уравнение (16) упрощается и из него можно получить выражение для потенциала полуволны необратимой катодной волны:

$$E_{1/2,k} = \frac{2,3RT}{\alpha' F} \lg\left(0,866t^{1/2}D^{-1/2}k_k^0\beta_{n_k}\right) - (n-k)\frac{2,3RT}{\alpha' F} \lg[S]. \quad (17)$$

Для установления зависимости функциональных параметров уравнений (16), (17) от свойств органического растворителя, входящего в состав смешанного электролита, применимо уравнение (18), связывающее стандартный электродный потенциал с химической энергией сольватации, $\Delta G_{\text{сольв}}$, в данном растворителе:

$$E^0 = \text{const} + \frac{z\bar{e}}{2} \sum \frac{1}{r_{\mu_i}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \sum \frac{\Delta G_{\text{сольв}}}{zF}. \quad (18)$$

Символ Σ характеризует алгебраическую сумму сольватационных эффектов, связанных с ионами $M_{(1)}^{z+}$ и $M_{(2)}^{z+}$ в процессе:



Введя величину E^0 в уравнение (18) с учетом значения $E_{1/2,k}$, получим уравнение зависимости потенциала катодного максимума вольтамперной кривой от энергии сольватации и концентрации растворителя S :

$$E_k = \text{const}_1 \cdot \Delta G_{\text{сольв}} + \text{const}_2 \lg[S]. \quad (20)$$

Из него следует, что при прочих равных условиях в системе, содержащей растворитель S , потенциал восстановления иона металла M^{z+} из сольватного комплекса $M^{z+}S_k$ пропорционален $\Delta G_{\text{сольв}}$.

Поскольку энергия сольватации в данном растворителе определяет его донорную активность, можно сделать вывод, что чем больше значение донорного числа растворителя, тем сильнее он влияет на значение потенциалов предельных токов деполяризаторов.

Зависимость E_k от концентрационного члена уравнения (20) дает возможность влиять на сдвиг потенциала электровосстановления M^{z+} , что в суммарном итоге определяет степень селективности процесса с участием того или ионного иона металла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реализация сформулированных выше выводов на практике положена в основу метода системной селективности в исследовании вольтамперометрического поведения металлокатионов в системах «органический растворитель – неорганический анион» позволяющего получать заданные селективные отклики металлокатионов и заключающегося в обеспечении условий избирательного формирования электроаналитических сигналов аналитов на катодном и анодном участках циклических вольтамперограмм, предполагающих либо только катодную, либо только анодную активность деполаризаторов, что продемонстрировано на примере системы: медь(II) – кадмий(II) – диетилсульфоксид – диетилформамид – хлорид-анион.

Медь(II) в хлористоводороднокислых растворах ДМСО при соотношении компонентов ДМСО : 1 М HCl : H₂O = 3 : 3 : 4 (по объёму) восстанавливается на электроде, образуя максимум тока при потенциале -0,19 В, который смещается в область более отрицательных значений при увеличении концентрации ДМСО в электролите, что свидетельствует об образовании в растворе комплексов меди(II) с ДМСО. На анодной ветви вольтамперограммы формируется хорошо выраженный пик тока окисления меди(0) при потенциале -0,13 В, который смещается в область менее положительных значений с увеличением содержания в растворе диметилсульфоксида.

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений предельного тока по уравнениям для обратимого и необратимого процессов [8] показало, что электродный процесс протекает с участием двух электронов. Увеличение концентрации хлорида в исследуемом растворе также приводит к сдвигу потенциала восстановления Cu(II) в область более отрицательных значений, что свидетельствует о формировании комплекса меди(II), включающего в состав координационной сферы хлорид-анионы, следовательно, в изучаемых условиях в растворе образуются смешанные диметилсульфоксидхлоридные комплексные частицы Cu(II).

На рис. 1 в качестве примера приведена циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора меди(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида и 0.3 моль/л хлорида, в таблицах представлены электрохимические характеристики меди(II) в хлоридных диметилсульфоксидсодержащих растворах с различными концентрациями диметилсульфоксида (табл. 1) и хлорида (табл. 2). Значения потенциалов катодных и анодных пиков тока меди(II) приведены относительно потенциала электрода сравнения – насыщенного каломельного электрода.

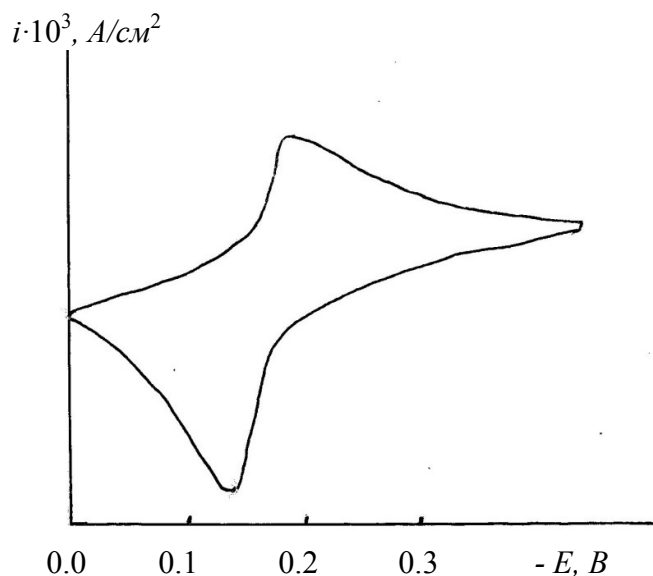


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора меди(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида и 0.3 моль/л хлорида, $v = 0.2 В/с$

Таблица 1

Электрохимические характеристики Cu(II) в хлоридных растворах диметилсульфоксида
($C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Cl^-} = 0.3$ моль/л, $v = 0.2$ В/с)

C_{DMCO} , моль/л	$-E_k$, В	$-E_a$, В	$i_k \cdot 10^3$, А/см ²	$i_a \cdot 10^3$, А/см ²	α	β	$-E_{равн.}$, В	$i_o \cdot 10^4$, А/см ²	p_1	p_2
1.00	0.12	0.05	5.11	5.97	0.45	0.59	0.09	5.60	2.13	0.12
2.00	0.15	0.09	5.02	6.05	0.42	0.59	0.12	5.44	2.11	0.11
3.00	0.19	0.13	4.78	6.21	0.41	0.60	0.16	5.28	2.07	0.10
4.00	0.21	0.15	4.37	6.24	0.42	0.61	0.19	5.09	2.04	0.10
5.00	0.25	0.19	4.03	6.31	0.41	0.62	0.22	5.00	2.03	0.11

Таблица 2

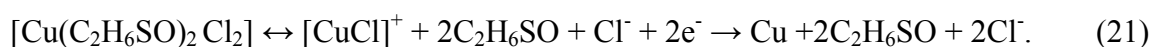
Электрохимические характеристики Cu(II) в диметилсульфоксидсодержащих
хлоридных растворах ($C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{DMCO} = 3$ моль/л, $v = 0.2$ В/с)

C_{Cl^-} , моль/л	$-E_k$, В	$-E_a$, В	$i_k \cdot 10^3$, А/см ²	$i_a \cdot 10^3$, А/см ²	α	β	$-E_{равн.}$, В	$i_o \cdot 10^4$, А/см ²	p_1	p_2
0.10	0.15	0.08	5.10	5.98	0.42	0.58	0.11	5.50	2.11	1.10
0.20	0.18	0.10	4.92	6.16	0.41	0.59	0.13	5.34	2.12	1.11
0.30	0.19	0.13	4.78	6.21	0.41	0.60	0.16	5.28	2.08	1.10
0.40	0.21	0.15	4.62	6.27	0.40	0.61	0.20	5.19	2.04	1.12
0.50	0.24	0.17	4.33	6.33	0.40	0.63	0.23	5.08	2.04	1.09

Здесь E_k , E_a – потенциалы катодного и анодного максимумов на циклической вольтамперограмме, i_k , i_a – плотности предельного катодного и анодного токов, α и β – коэффициенты переноса катодного и анодного процесса, $E_{равн.}$ – равновесный потенциал, i_o – плотность тока обмена, p_1 и p_2 – число лигандов, входящих в состав координационной сферы комплекса, преобладающего в растворе и разряжающегося на электроде.

В соответствии с результатами расчетов по уравнениям, связывающим изменения значений потенциалов и предельных токов деполяризаторов с изменением их содержания в растворе [10], найдено, что в состав преобладающего в растворе комплекса меди(II) входит две молекулы диметилсульфоксида и два хлорид-аниона, а в состав электрохимически активных частиц Cu(II) входит один хлорид-анион.

На основании этого можно записать следующее уравнение электрохимической реакции, протекающей в данных условиях:



Видно, что электрохимически активная частица меди(II) не содержит в составе координационной сферы молекул органического растворителя.

Введение избытка ДМФА в фоновый электролит до соотношения компонентов ДМСО : ДМФА : 1 М НСl = 3 : 4 : 3 приводит к исчезновению катодного пика тока меди(II) и смещению анодного пика в область более положительных значений (рис. 2), что можно объяснить формированием в данных условиях электрохимически неактивной формы диметилформамидного комплекса меди(I), окисляющегося на электроде при анодной развертке.

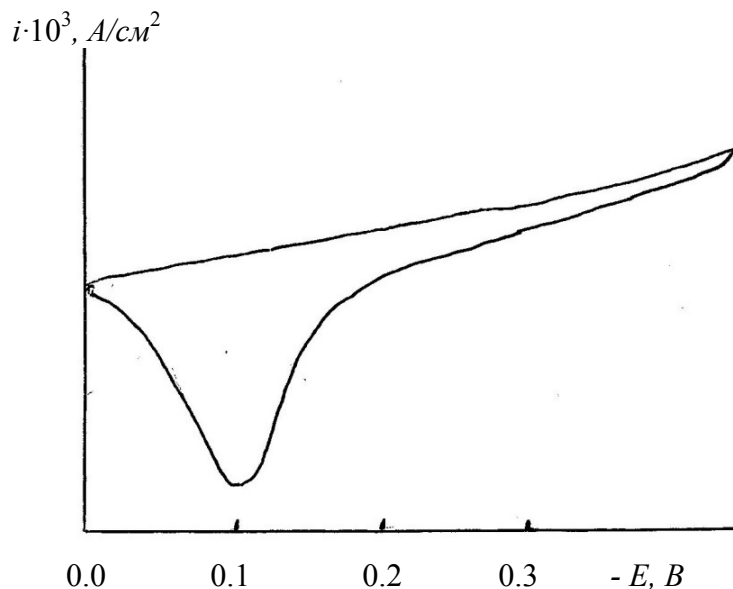


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора меди(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида, 4.0 моль/л диметилформамида и 0.3 моль/л хлорида, $v = 0.2$ В/с

При электровосстановлении кадмия(II) в смешанном электролите состава ДМСО : 1 М НСl : Н₂О = 3 : 3 : 4 (по объёму) на вольтамперограмме фиксируется максимум тока при потенциале -0.57 В, который смещается, как и в случае меди(II), в область более отрицательных значений при увеличении концентрации ДМСО в электролите, что свидетельствует об образовании в растворе комплексов Cd(II) с ДМСО. На анодной ветви вольтамперограммы формируется хорошо выраженный пик тока окисления кадмия(0) при потенциале -0.51 В, который смещается в область менее положительных значений с увеличением содержания в растворе диметилсульфоксида.

При электровосстановлении кадмия(II) в смешанном электролите состава ДМСО : 1 М НСl : Н₂О = 3 : 3 : 4 (по объёму) на вольтамперограмме фиксируется максимум тока при потенциале -0.57 В, который смещается, как и в случае меди(II), в область более отрицательных значений при увеличении концентрации ДМСО в электролите, что свидетельствует об образовании в растворе комплексов Cd(II) с ДМСО. На анодной ветви вольтамперограммы формируется хорошо выраженный пик тока окисления кадмия(0) при потенциале -0.51 В, который смещается в область менее положительных значений с увеличением содержания в растворе диметилсульфоксида.

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений предельного тока показало, что электродный процесс протекает с участием двух электронов. Увеличение концентрации хлорида в исследуемом растворе также приводит к сдвигу потенциала восстановления Cd(II) в область более отрицательных значений, что свидетельствует о формировании комплекса, включающего в состав координационной сферы хлорид-анионы, следовательно, в изучаемых условиях в растворе образуются смешанные диметилсульфоксидхлоридные комплексные частицы Cd(II).

На рис. 3 в качестве примера приведена циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора кадмия(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида и 0.3 моль/л хлорида.

В таблицах представлены электрохимические характеристики кадмия(II) в хлоридных диметилсульфоксидсодержащих растворах с различными концентрациями диметилсульфоксида (табл. 3) и хлорида (табл. 4).

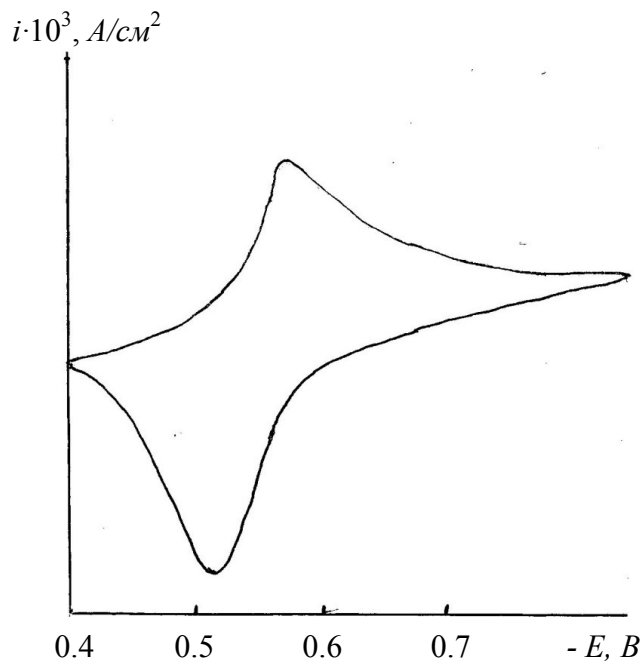


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора кадмия(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида и 0.3 моль/л хлорида, $\nu = 0.2$ В/с

Таблица 3

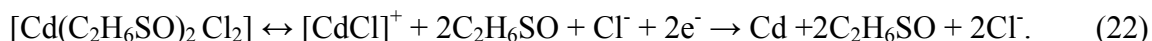
Электрохимические характеристики Cd(II) в хлоридных растворах диметилсульфоксида ($C_{Cd(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Cl^-} = 0.3$ моль/л, $\nu = 0.2$ В/с)

C_{DMFO} , моль/л	$-E_{к}$, В	$-E_{а}$, В	$i_{к} \cdot 10^3$, А/см ²	$i_{а} \cdot 10^3$, А/см ²	α	β	$-E_{равн.}$, В	$i_o \cdot 10^4$, А/см ²	p_1	p_2
1.00	0.53	0.45	6.13	6.98	0.43	0.58	0.48	6.60	2.14	0.10
2.00	0.55	0.49	6.04	7.15	0.42	0.59	0.51	6.53	2.08	0.11
3.00	0.57	0.51	5.77	7.26	0.41	0.61	0.53	6.48	2.11	0.11
4.00	0.59	0.52	5.39	7.34	0.41	0.62	0.56	6.11	2.14	0.12
5.00	0.64	0.56	5.08	7.39	0.40	0.62	0.59	6.03	2.11	0.12

**Электрохимические характеристики Cd(II) в диметилсульфоксидсодержащих
хлоридных растворах**
($C_{Cd(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{DMCO} = 3$ моль/л, $v = 0.2$ В/с)

C_{Cl^-} , моль/л	$-E_{к}$, В	$-E_a$, В	$i_k \cdot 10^3$, А/см ²	$i_a \cdot 10^3$, А/см ²	α	β	$-E_{равн.}$, В	$i_0 \cdot 10^4$, А/см ²	p_1	p_2
0.10	0.52	0.46	6.11	6.95	0.42	0.57	0.47	6.52	2.03	0.09
0.20	0.54	0.49	5.92	7.13	0.41	0.58	0.50	6.38	2.05	0.10
0.30	0.57	0.51	5.77	7.26	0.41	0.60	0.53	6.48	2.08	0.10
0.40	0.58	0.53	5.50	7.31	0.40	0.61	0.57	6.20	2.11	0.11
0.50	0.61	0.55	5.33	7.53	0.40	0.63	0.58	6.09	2.14	0.09

На основании результатов расчетов найдено, что в состав преобладающего в растворе комплекса кадмия(II) входит две молекулы диметилсульфоксида и два хлорид-аниона, а в состав электрохимически активных частиц Cd(II) входит один хлорид-анион, следовательно, в данных условиях протекает электрохимическая реакция в соответствии со следующим уравнением:



Введение ДМФА в фоновый электролит до соотношения компонентов ДМСО : ДМФА : 1 М HCl = 3 : 4 : 3 приводит к смещению катодного потенциала кадмия(II) в область более отрицательных значений и исчезновению анодного пика тока, что можно объяснить кинетическими затруднениями анодного растворения продуктов электровосстановления Cd(II) в присутствии избытка ДМФА.

В связи с тем, что донорная активность диметилсульфоксида и диметилформамида сопоставима (значения донорных чисел, DN, для ДМСО и ДМФА соответственно равны 29.8 и 26.6), можно предположить, что в смешанных диметилсульфоксид-диметилформамидных электролитах будет происходить образование комплексных частиц кадмия(II), включающих в состав координационной сферы как молекулы диметилсульфоксида, так и молекулы диметилформамида, при этом хлорид-анионы с большей долей вероятности также будут участвовать в образовании координационной сферы кадмия(II), поскольку они являются ее составной частью в соответствии с уравнением (22).

На рис. 4 приведена вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора меди(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида, 4.0 моль/л диметилформамида и 0.3 моль/л хлорида.

Таким образом, из сравнения электрохимического поведения меди(II) и кадмия(II) в водно-органических электролитах, содержащих ДМСО, ДМФА и хлорид-анионы, следует, что в данных условиях можно использовать анодную область регистрируемых вольтамперограмм для избирательного формирования аналитического сигнала меди(II) в присутствии избытка кадмия(II), а катодную область – для избирательного формирования аналитического сигнала кадмия(II) в присутствии избытка меди(II).

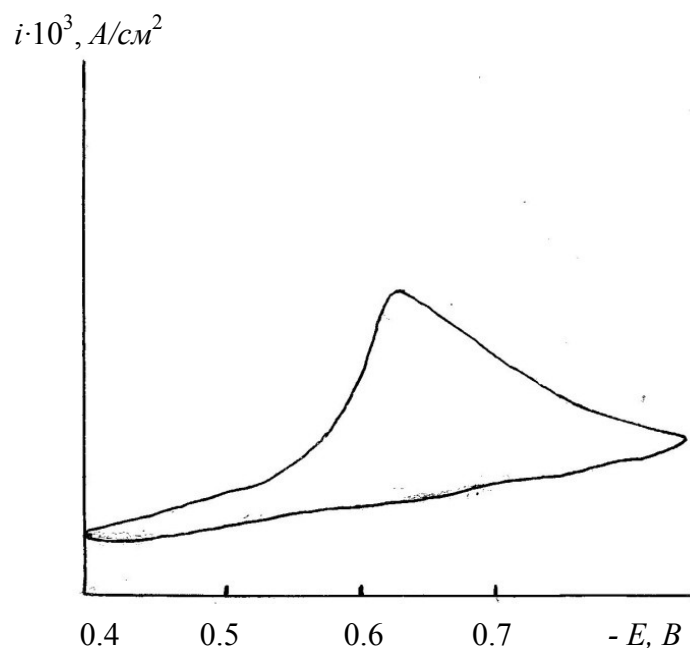


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора кадмия(II), содержащего 3.0 моль/л диметилсульфоксида, 4.0 моль/л диметилформамида и 0.3 моль/л хлорида, $v = 0.2$ В/с

ВЫВОДЫ

На основании анализа уравнений потенциала и его взаимосвязи с энергией сольватации для систем «металлокомплекс-металлокатион-лиганд» показана возможность избирательного формирования электрохимических сигналов аналитов как на катодных, так и на анодных участках вольтамперограмм, что определяет степень селективности процесса электровосстановления (окисления) деполаризаторов.

Изучено вольтамперометрическое поведение меди(II) и кадмия(II) в сильно сольватирующих минерально-органических средах, содержащих ДМСО и ДМФА.

Показано, что в данных условиях происходит образование смешаннолигандных металлокомплексов, проявляющих различную электрохимическую активность в зависимости от химического состава базового электролита. Это позволяет избирательно формировать электрохимические сигналы аналитов как на катодных, так и на анодных участках вольтамперограмм, что определяет степень селективности процесса с участием того или ионного иона металла.

Полученные результаты положены в основу метода системной селективности, являющегося удобным аналитическим инструментом в вольтамперометрии металлов, а также в технологии электролитического осаждения заданных составов металлических покрытий. Возможности предложенного метода продемонстрированы на примере системы медь(II)-кадмий(II)-диметилсульфоксид-диметилформамид-хлорид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хуснуриялова А. Ф., Сухов А. В., Бекмухамедова Г. Э., Яхварова Д. Г. Электрохимические свойства ионов кобальта(II), никеля(II) и железа(II) в присутствии 2,2-бипиридила // *Электрохимия*. 2020. Т. 56, № 4. С. 317-324. <https://doi.org/10.31857/S0424857020040052>
2. Каменев А. И., Осипова Е. А., Витер И. П. Развитие инверсионно-вольтамперометрических методов определения элементов // *Журнал аналитической химии*. 2019. Т. 74, № 2. С. 125-128. <https://doi.org/10.1134/S0044450219010079>
3. Майстренко В. Н., Сидельников А. В., Зильберг Р. А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры: новые решения // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73, № 1. С. 3-13. <https://doi.org/10.7868/S0044450218010012>
4. Wu J., Chen X., Wang Q., Bian Y., Zhang K., Sheng Z., Jin J., Yang M., Dia P., Fu X., Chang W., Xie C. Organic-inorganic-hybrid-enhancement electrochemical sensor for determination of Cu(II) in river water // *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no. 8, pp. 1812-1819.
5. Nieszporek J., Gugała-Fekner D., Nieszporek K. The effect of supporting electrolyte concentration on zinc electrodeposition kinetics from methimazole solutions // *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 6, pp. 1141-1149.
6. Kaplun M. M., Ivanov V. D. Electrochemical reduction of vanadium(V)-cupferon complex, VO(Cupf)₂OH // *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 4, pp. 639-645.
7. Трубачев А. В., Трубачева Л. В. Минерально-органические электролиты с высокой сольватирующей способностью и возможности их применения в электроаналитической химии металлов // *Химическая физика и мезоскопия*. 2015. Т. 17, № 3. С. 396-402.
8. Трубачев А. В. Вольтамперометрия р-, d- и f-элементов в минерально-органических фоновых электролитах // *Журнал аналитической химии*. 2003. Т. 58, № 12. С. 1264-1270.
9. Трубачев А. В., Шумилова М. А. Вольтамперометрия молекулярных нанокластеров металлов в минерально-органических растворителях // *Химическая физика и мезоскопия*. 2013. Т. 15, № 3. С. 378-384.
10. Трубачев А. В., Шумилова М. А., Трубачева Л. В. Электрохимически активные формы ионов металлов в водно-органических средах с высокой сольватирующей способностью. Часть III. F-металлы // *Химическая физика и мезоскопия*. 2019. Т. 21, № 2. С. 296-303.

The Method of Systems Selectivity as a Technique for Selective Formation of Electroanalytical Signals of Metal Ions in Mineral-Organic Media

Trubacheva L. V., Lochanina S. Yu., Trubachev A. V.

Udmurt State University, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The electrochemical behavior of metal ions in mineral-organic media is characterized by the dependence of the corresponding cathode and anode reactions on the qualitative composition and physico-chemical properties of these media as well as the quantitative ratio of the basic components. Under these conditions, mixed-ligand metal complexes are formed, which exhibit different activity in electrode processes, which allows selectively forming electrochemical signals of analytes both on the cathode and anode sections of voltammograms. These dependences are the basis of the system selectivity method, which is a convenient analytical technique in metal voltammetry, as well as in the technology of electrolytic deposition of specified compositions of metal coatings. The processes of formation of metal complexes in mineral-organic media with high solvating ability in relation to their electrochemical characteristics are described, the corresponding correlations are presented, and examples of the application of the system selectivity method in the study of the voltammetric behavior of copper(II) and cadmium(II) in media containing dimethylformamide and dimethylsulfoxide are given.

KEYWORDS: electrochemical reactions, metal cations, mineral-organic electrolytes, selectivity.

REFERENCES

1. Khusnuriyalova A. F., Sukhov A. V., Bekmukhamedov G. E., Yakhvarov D. G. Electrochemical properties of cobalt(II), nickel(II) and iron(II) ions in the presence of 2,2'-bipyridine. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 293-299. <https://doi.org/10.1134/S1023193520040059>
2. Kamenev A. I., Osipova E. A., Viter I. P. Development of stripping voltammetry for determining elements. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 74, no. 2, pp. 172-175. <https://doi.org/10.1134/S1061934819010076>
3. Maistrenko V. N., Sidel'nikov A. V., Zil'berg R. A. Enantioselective voltammetric sensors: new solutions. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no. 1, pp. 1-9. <https://doi.org/10.1134/S1061934818010057>
4. Wu J., Chen X., Wang Q., Bian Y., Zhang K., Sheng Z., Jin J., Yang M., Dia P., Fu X., Chang W., Xie C. Organic-inorganic-hybrid-enhancement electrochemical sensor for determination of Cu(II) in river water. *Electroanalysis*, 2018, vol. 30, no. 8, pp. 1812-1819. <https://doi.org/10.1002/elan.201800056>
5. Nieszporek J., Gugala-Fekner D., Nieszporek K. The effect of supporting electrolyte concentration on zinc electrodeposition kinetics from methimazole solutions. *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 6, pp. 1141-1149. <https://doi.org/10.1002/elan.201800852>
6. Kaplun M. M., Ivanov V. D. Electrochemical reduction of vanadium(V)-cupferon complex, VO(Cupf)₂OH. *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 4, pp. 639-645. <https://doi.org/10.1002/elan.201800695>
7. Trubachev A. V., Trubacheva L. V. Mineral'no-organicheskie elektrolity s vysokoy sol'vatiruyushchey sposobnost'yu i vozmozhnosti ikh primeneniya v elektroanaliticheskoy khimii metallov [Mineral-organic electrolytes with high solvating ability and their application to electroanalytical chemistry of metals]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2015, vol. 17, no. 3, pp. 396-402.
8. Trubachev A. V. Voltammetry of p-, d-, and f-block elements in mineral-organic supporting electrolytes. *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, vol. 58, no. 12, pp. 1132-1138. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000008951.35338.31>
9. Trubachev A. V., Shumilova M. A. Vol'tamperometriya molekulyarnykh nanoklasterov metallov v mineral'no-organicheskikh rastvoritelyakh [Voltammetry of metals molecular nanoclusters in mineral-organic electrolytes]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2013, vol. 15, no. 3, pp. 378-384.
10. Trubachev A. V., Shumilova M. A., Trubacheva L. V. Elektrokhimicheski aktivnye formy ionov metallov v vodno-organicheskikh sredakh s vysokoy sol'vatiruyushchey sposobnost'yu. Chast' III. F-metally [Electrochemically active forms of metal ions in water-organic media with high solvating capacity. Part III. F-metals]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2019, vol. 21, no. 2, pp. 296-303. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.32>

Трубачева Лариса Викторовна, кандидат химических наук, зав. кафедрой фундаментальной и прикладной химии ИЕН УдГУ, тел. 8(3412)916-447, e-mail: trub12@mail.ru

Лоханина Светлана Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии ИЕН УдГУ, тел. 8(3412)917-386, e-mail: swetlei@mail.ru

Трубачев Алексей Владиславович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, тел. 8(3412)785-432, e-mail: trub_av@mail.ru