

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,  
г.Алматы)

## **ИЗМЕНЕНИЕ $pH_s$ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ СТАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ НТФ**

### **Аннотация**

Использование рабочего электрода из нержавеющей стали ER304 позволило установить, что в присутствии НТФ  $pH_s$  – приэлектродного слоя отличается от  $pH$  – в объеме раствора более чем на 2,5 ед. $pH$ . Такое явление стало возможным из-за адсорбции протонированных форм НТФ, которые выполняют роль протонодоноров.

**Ключевые слова:** Фосфоновые кислоты, НТФ,  $pH_s$  – приэлектродного слоя, циклические вольтамперные кривые, комплексонаты, максимумы тока, адсорбция.

**Кілт сөздер:** Фосфонды кышкылдар, НТФ, электрод маңы кабатының  $-pH_s$ , циклді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, тоқ максимумы, адсорбция

**Keywords:** Phosphonic acids, NTF,  $pH_s$  – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

Фосфоновые соединения находят широкое применение в теплоэнергетике для предотвращения накипеобразования и коррозии. Выполнено большое количество работ имеющих как прикладное, так и теоретическое значения по влиянию среды,  $pH$  – раствора, солевого состава, образования комплексонатов с ионами металлов разной природы и др.

Однако недостаточное внимание уделяется гетерогенным процессам протекающий у поверхности электрода, которые могут существенно отличаться от процессов в объеме раствора. В подавляющем числе случаев такие явления имеют место при использовании многоосновных кислот и сопряженных с ними оснований. Ранее нами было показано, что при наличии в растворе основных и протонированных форм константы кислотной диссоциации, определенные в объеме раствора, отличаются от констант у поверхности электрода [1,2].

В этой связи представляло интерес установить изменение рН в объеме раствора и у поверхности электрода для многоосновных кислот при использовании электрода с низким перенапряжением водорода.

### Методика эксперимента

Вольтамперные кривые (I–E) были получены с помощью потенциостата IPC – Pro MF (Россия) с фиксацией кривых на дисплее компьютера. Проведение электрохимического эксперимента осуществлялось в герметичной, термостатированной ячейке при 25<sup>0</sup>С, изготовленной из стекла «пирекс» с выносным электродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовали дисковый электрод изготовленный из нержавеющей стали диаметром 2мм с видимой поверхностью  $S=3,14\text{мм}^2$ . Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с видимой поверхностью 23,5мм<sup>2</sup>, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3 с потенциалом 200мВ относительно водородного электрода.

Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, промывали дистиллированной водой, затем полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой.

Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоном электролитом служил раствор 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (соль Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> “х.ч.”).

Комплексон НТФ (нитрилтриметиленфосфоновая кислота N(CH<sub>2</sub> PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) имела квалификацию “ч.д.а.,”. Для измерения рН раствора использовали иономер рН – 150МИ.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на электроде из нержавеющей стали из раствора 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии разных концентраций НТФ от  $3,98 \cdot 10^{-4}$  до  $2,39 \cdot 10^{-2}$ М. Из рисунка 1 видно, что с увеличением концентрации НТФ в исследуемом растворе на катодных вольтамперных кривых, полученных в интервале потенциалов от +0,5 до -1,2В в области потенциалов от -0,5 до -1,2 В, наблюдаются хорошо выраженные волны, кривые 3, 4. При более высоких концентрациях НТФ ( $C_{\text{НТФ}} > 4 \cdot 10^{-3}$ М) на волне перед выходом на предельных ток появляется максимум тока, который увеличивается с ростом концентрации НТФ. В этих условиях на предельном токе этих волн становится заметным появление пологого максимума (кривые 5, 6).

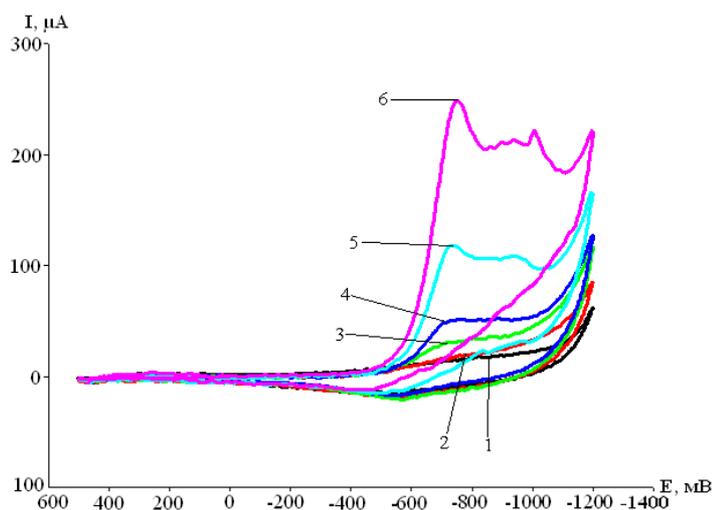


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе  $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ , (pH=5,76)

в присутствии разных концентрации НТФ(М): 1-0; 2-  $3,98 \cdot 10^{-4}$ ; 3-  $1,38 \cdot 10^{-3}$ ; 4-  $3,29 \cdot 10^{-3}$ ;

5-  $1,02 \cdot 10^{-2}$ ; 6-  $2,39 \cdot 10^{-2}$  (0,1М НТФ pH=1,29)

Изменение направления развертки потенциала после достижения потенциала -1,2В не приводит к существенным изменениям на анодных вольтамперных кривых. Между величиной тока волны на катодных кривых и концентрацией НТФ наблюдается линейная зависимость, проходящая через начало координат (рис. 2).

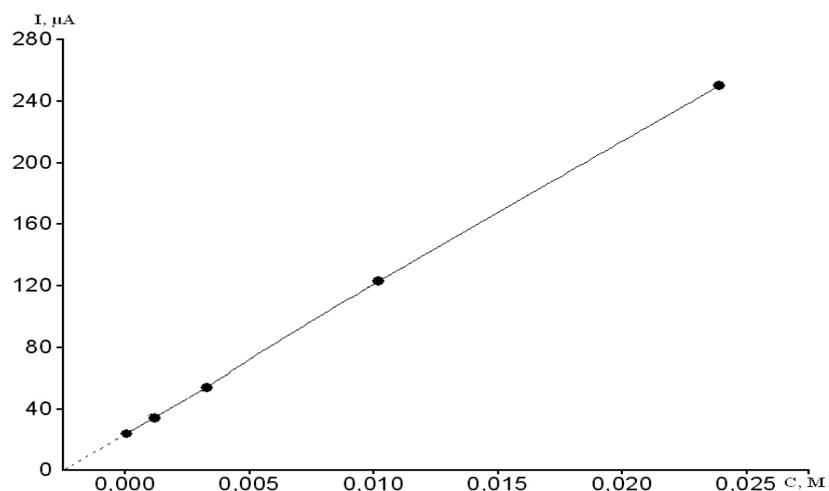


Рисунок 2 – Изменение величины тока  $I, \mu\text{A}$  от концентрации НТФ  $C_{\text{НТФ}}\text{M}$

на нержавеющей электроде в растворе  $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH=5,76) (0,1М НТФ pH=1,29)

Представленная на рисунке 2 зависимость может быть использована для определения аналитической концентрации НТФ.

Однако представленные экспериментальные данные на рисунках 1, 2 не связаны с электровосстановлением НТФ на нержавеющей электроде. В рассматриваемых условиях фосфонат ионы не проявляют заметной электрохимической активности.

В этом случае можно предположить, что появление волн и рост их тока при увеличении концентрации НТФ обусловлено иными причинами. В самом деле, при введении в исследуемый нейтральный электролит (рН=5,78) фосфоновой кислоты (НТФ) рН раствора понижается. Это хорошо видно на рисунке 3, из которого следует, что увеличение тока на катодных вольтамперных кривых (рисунок 1) обусловлено уменьшением рН.

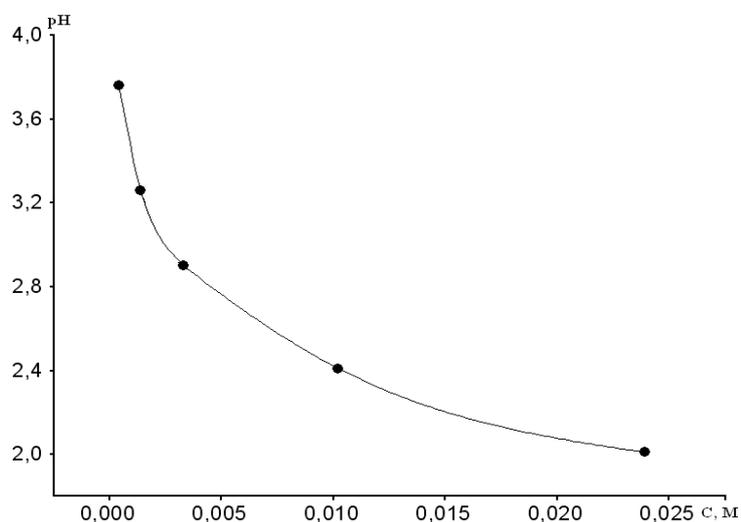


Рисунок 3 – Изменение pH 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от  $C_{\text{НТФ}}$  М (pH 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  = 5,76, pH 0,1М НТФ = 1,29).

Зависимость изменения тока наблюдаемых волн от pH раствора представлена на рисунке 4.

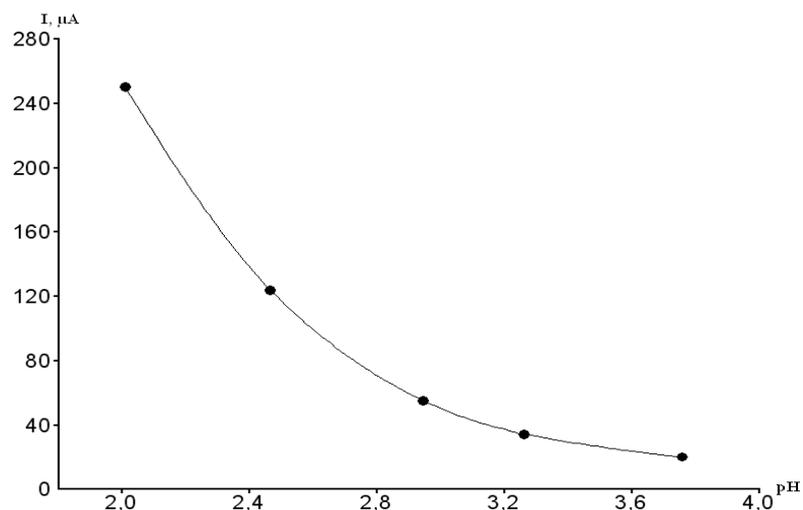


Рисунок 4 – Изменение тока I,μА от рН раствора для разных концентраций НТФ

Для доказательства сделанного предположения получены циклические вольтамперные кривые для исследуемого электрода в растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в котором отсутствовал НТФ с заданными значениями рН в интервале от 1,6 до 8,0. Эти кривые приведены на рисунке 5, из которого следует, что с уменьшением рН раствора 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> величина тока хорошо выраженных максимумов увеличивается. Изменение величины тока наблюдаемых максимумов от рН раствора представлено на рисунке 6.

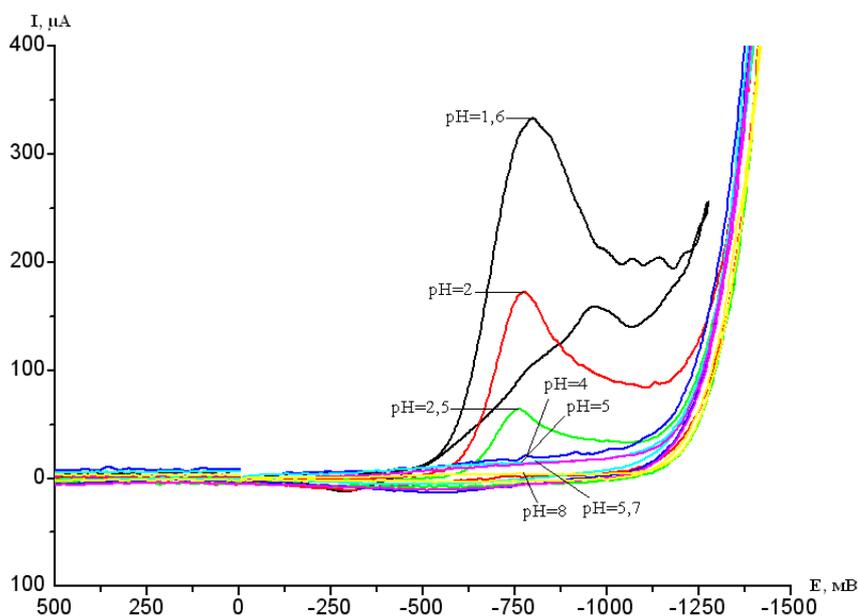


Рисунок 5 – Циклические вольтамперметрические кривые фоновго электролита 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на нержавеющей электроде при разных значениях рН среды.

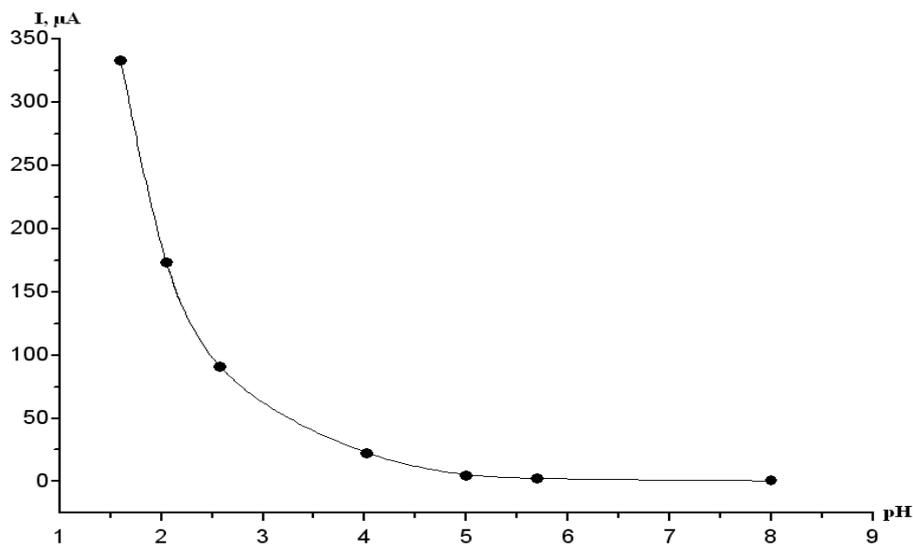


Рисунок 6 – Изменение тока I, μA от pH 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Важно отметить, что потенциал начала появления катодных волн на рисунке 1 и на рисунке 5 практически совпадает. Это обстоятельство позволяет сделать вывод, что природа наблюдаемых волн имеет близкую природу.

Из рисунка 6 следует, что в растворе 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с pH ≥ 5,78 наблюдаемые максимумы тока практически не наблюдаются. Интересно было проследить влияние НТФ на изменение величины тока исследуемых максимумов при условии, что pH раствора 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и раствора содержащего НТФ имеют одинаковое значение (pH=5,76). На рисунке 7 приведены циклические вольтамперные кривые для стального электрода в растворе 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=5,76) для разных концентраций НТФ в интервале от 3,98·10<sup>-4</sup> до 2,39·10<sup>-2</sup>М при условии, что НТФ имеет pH=5,76.

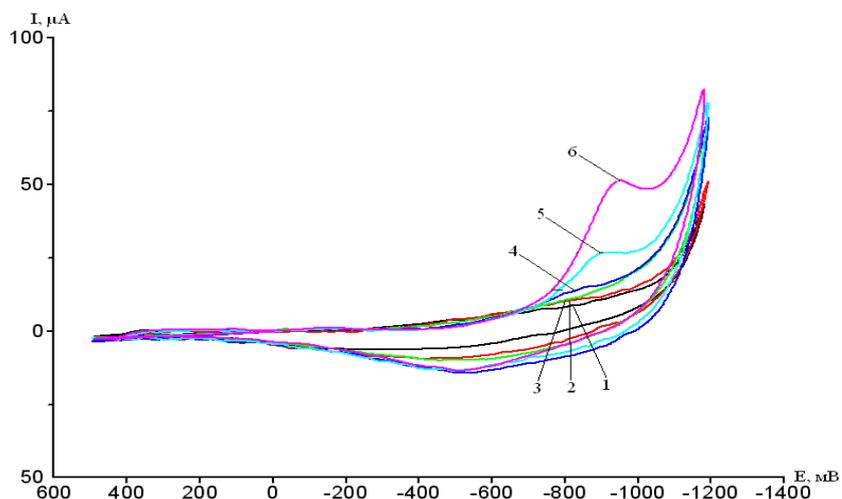


Рисунок 7 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе  $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$ , ( $\text{pH}=5,76$ )

в присутствии разных концентрации НТФ(М): 1-0; 2-  $3,98 \cdot 10^{-4}$ ; 3-  $1,38 \cdot 10^{-3}$ ; 4-  $3,29 \cdot 10^{-3}$ ; 5-  $1,02 \cdot 10^{-2}$ ; 6-  $2,39 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{pH}$  0,1М НТФ =5,76)

Из рисунка 7 следует, что на катодных вольтамперных кривых в этих условиях при концентрации  $C_{\text{НТФ}} > 3,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$  наблюдаются максимумы тока в отличие от кривых, представленных на рисунке 5, полученных на стальном электроде из раствора не содержащего НТФ(при  $\text{pH}=5,76$ ).

Появление максимумов тока на рисунке 7 может быть обусловлено уменьшением  $\text{pH}$ . Однако это происходит не в объеме раствора, как это видно из рисунка 8, из которого следует, что  $\text{pH}$  в объеме раствора практически не изменяется, а в приэлектродном пространстве.

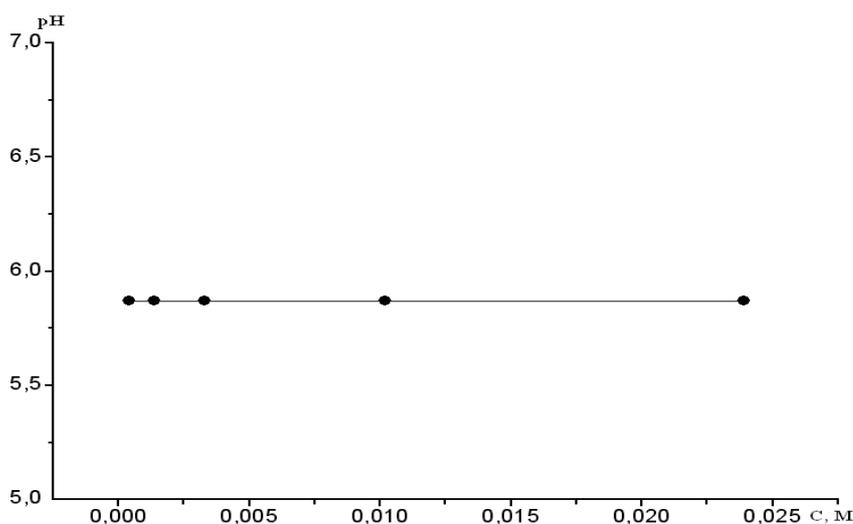


Рисунок 8 – Изменение  $\text{pH}$  раствора  $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=5,76$ ) от концентрации НТФ ( $\text{pH}=5,76$ ) в объеме раствора

### Обсуждение результатов

Появление волн на катодных вольтамперных кривых с четко выраженным максимумом при наличии в исследуемом растворе фосфоновой кислоты обусловлено

протеканием реакции электровосстановления ионов водорода на материале используемого электрода.

В состав электрода из нержавеющей стали марки ER304 входит 17% Cr и 8% Ni. Наличие в составе используемого электрода этих металлов приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода. Это обстоятельство приводит к тому, что величина наблюдаемых волн (рисунок 5) увеличивается с уменьшением pH. В том случае, когда  $\text{pH} \geq 5,76$  раствора  $0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$  на вольтамперных кривых максимумов тока практически не наблюдается (рисунок 6) из-за небольшой концентрации ионов водорода в объеме раствора и отсутствия дополнительных протонодоноров у поверхности или на поверхности электрода. Однако наличие НТФ в этих растворах с  $\text{pH}=5,76$  приводит к появлению на катодных вольтамперных кривых максимумов тока, несмотря на то, что pH исследуемого раствора при введении в него НТФ практически не изменяется ( $\text{pH}=5,76$ ) рисунок 8.

Отсюда следует, что изменение pH происходит не в объеме раствора, а у поверхности или на поверхности стального электрода. В работе [3] изучена адсорбционная способность НТФ на стальном электроде. Адсорбционные параметры для НТФ определены с использованием изотермы Фрумкина.

Исходя из того, что НТФ является многоосновной кислотой ( $\text{H}_6\text{ntph}$ ) с константами кислотной диссоциации, которые изменяются от 0,3 до 12,1 [4], можно сделать вывод, что при  $\text{pH} \approx 6$  НТФ находится преимущественно в виде протонированных форм  $\text{H}_3\text{ntph}^{3-}$ ,  $\text{H}_4\text{ntph}^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{ntph}^{4-}$ .

Адсорбируясь на поверхности электрода, протонированные формы НТФ являются источником протонодоноров. Отсюда становится понятным, почему при  $\text{pH}=5,76$  на катодных вольтамперных кривых (рисунок 7) наблюдаются максимумы тока. Зная величину тока максимумов на рисунке 7 и используя зависимость тока максимума от pH (рисунок 6), можно определить значение  $\text{pH}_s$  у поверхностном электроде, при котором становится возможным появление максимумов. Определенные таким образом значения  $\text{pH}_s$  для разных концентраций НТФ, а также  $\Delta\text{pH}$  в объеме и у поверхности электрода представлены в таблице 1

C, моль/л	pH в объеме	$\text{pH}_s$	$\Delta\text{pH}$
$3,98 \cdot 10^{-4}$	5,76	4,62	1,14
$1,38 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,48	1,28
$3,29 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,22	1,54
$1,02 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,67	2,09
$2,39 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,30	2,46

**Выводы.** Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют получить новые независимые сведения об изменении  $pH_s$  – приэлектродного слоя стального электрода, которые отличаются от  $pH$  в объеме раствора с увеличением концентрации НТФ и степени заполнения этим веществом поверхности стального электрода. Такое изменение  $pH$  может достичь более чем 2,5 ед. $pH$ .

Полученные данные позволяют расширить наши представления о коррозионных, кислотно – основных процессах, протекающих на металлических электродах реакционной способности образующихся нормальных и протонированных комплексонов при использовании фосфоновых кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1 *Стацюк В.Н., Майрановский С.Т., Рахметов Ш.М.* Использование системы  $E_u(III)/E_u(II)$  для полярографической оценки констант кислотной диссоциации 2,2'-дипиридила в адсорбированном состоянии // *Электрохимия*. 1989. Т. 25. №2. С. 214-217.

2 *Мамбетказиев Е.А., Жданов С.Н., Стацюк В.Н., Неталиева С.В.* Определения констант кислотной диссоциации ионов дипиридила, адсорбированных на электроде // *Электрохимия*. 1979. Т. 15. №6. С. 924-925.

3 *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексоны металлов . – М.: Химия, 1988. – 543 С.

4 *Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф.* Роль природы лигандов в ингибировании коррозии металлов фосфатами // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. №5. С. 707-724.

## REFERENCES

1 *Statsjuk V. N., Mayranovsky S.T., Rakhmetov Sh. M.* *Electrochimia*. **1989**, 25, 2, 214-217(in Russ.).

2 *Mambetkazyev E.A., Zhdanov C.H., Statsjuk V. N., Netaliyeva S. V.* *Electrochimia*. **1979**, 15, 6, 924-925(in Russ.).

3 *Dyatlova N. M., Temkina V.Ya., Popof K.I.* *Himia*. **1988**, 543 (in Russ.).

4 *Kuznecov Ju.I., Raskol'nikov A.F.* *Zashita metallov*, **1992**, 28, 5, 707-724 (in Russ.).

## Резюме

*В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт*

(«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,  
Алматы қ.)

НТФ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ БОЛАТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ

## ЭЛЕКТРОД МАҢЫ ҚАБАТЫНЫДА $pH_s$ ТЫҢ ӨЗГЕРІСІ

ER304 тоттанбайтын болаттан жасалған жұмысшы электродты қолдану, НТФ қатысында электрод маңы қабатының  $pH_s$ -ның ерітінді көлеміндегі pH-тан 2,5 бірлік pH-қа өзгешеленетіндігін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл құбылыс протонодонор ролін атқаратын НТФ-тің протонданған формаларының адсорбциясы нәтижесінде мүмкіндікке ие болды.

**Кілт сөздер:** фосфонды қышқылдар, НТФ, электрод маңы қабатының  $-pH_s$ , циклі вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, тоқ максимумы, адсорбция

### Summary

*V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, C. Ait*

(Institute for organic Catalysis and electrochemistry. D.v.Sokolsky», Almaty)

### CHANGE OF $pH_s$ OF A BY ELECTRODE LAYER OF A STEEL ELECTRODE IN NTF SOLUTIONS

Use of a working electrode from ER304 stainless steel allowed establish that in presence of NTF  $pH_s$  - a byelectrode layer differs from pH – in volume of solution more than on 2,5 units pH. Such phenomenon became possible because of adsorption of the protonated NTF forms which are carried out by a role of protonodonor.

**Keywords:** Phosphonic acids, NTF,  $pH_s$  – a by electrode layer, cyclic voltamperometric curves, complexonate, current maximum, adsorption.

*Поступила 20.03.2013 г.*