

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

## **ВЛИЯНИЕ НТФ И ОЭДФ НА ИЗМЕНЕНИЕ $pH_s$ У ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА**

### **Аннотация**

Проведены исследования по определению  $pH_s$  приэлектродного слоя стального электрода из нержавеющей стали в растворах, содержащих НТФ и ОЭДФ. Установлено, что  $pH_s$  отличается от объемных значений.

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

**Кілт сөздер:** фосфонды қышқылдар, НТФ, ОЭДФ, электрод маңы қабатының  $pH_s$ , циклді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, тоқ максимумы, адсорбция.

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

Для измерения  $pH$  раствора, которое может быть вызвано изменением концентрации фосфоновых кислот (НТФ и ОЭДФ), могут быть использованы не только электроды для  $pH$ -метрии, но и металлические электроды с низким перенапряжением водорода, а также их сплавы. Однако, если использование электродов для  $pH$  – метрии позволяет определить  $pH$  в объеме раствора, то на металлических электродах, использование которых основано на фиксировании катодных вольтамперных кривых электровосстановления ионов водорода, создает условия для оценки изменения  $pH$  не только в объеме раствора, но и у поверхности электрода. Изменение  $pH_s$  у поверхности, подвергнутых коррозии металлов, имеет как прикладное значение для определения оптимального состава, концентрации ингибиторов и ингибиторных композиций, предотвращающих накипеобразование и коррозию, так и фундаментальное значение по установлению механизма формирования защитных пленок на поверхности металлов комплексонами и комплексонатами металлов на основе фосфоновых кислот. Следует иметь в виду, что изменение  $pH_s$  – приэлектродного слоя может сказаться на ступенчатых константных кислотной диссоциации комплексонов фосфоновых кислот, на положении равновесия при образовании смешанных гидроксофосфонатных, протонированных, полиядерных комплексов, на адсорбционных параметрах комплексонов и комплексонатов. Наряду с влиянием на термодинамические параметры исходных и конечных продуктов,

обеспечивающих защитное действие ингибиторных пленок, изменение  $pH_s$  может привести к изменению кинетических параметров комплексов, которые определяются периодом полуобмена лигандов внутренней координационной сферы на молекулы воды [1]. Ранее нами было показано, что при наличии в исследуемом растворе НТФ  $pH_s$  приэлектродного слоя для электрода из нержавеющей стали отличается от  $pH$  в объеме раствора. С увеличением концентрации НТФ это отличие усиливается.

Нельзя исключить, что такое изменение ( $\Delta pH$ ) может быть одной из причин увеличения скорости коррозии металла с ростом концентрации НТФ в объеме раствора при фиксированном  $pH$  раствора.

Представляло интерес сопоставить влияние природы фосфоновых кислот на примере НТФ и ОЭДФ на изменение  $pH_s$  – приэлектродного слоя. В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные по влиянию ОЭДФ на изменение  $pH_s$  в аналогичных условиях.

### **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  $25^{\circ}C$ , 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  $23,5 \text{ мм}^2$ , а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ с потенциалом 200 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность рабочего электрода обновляли наждачной бумагой MIRKA 2000, полировали на бумажном фильтре (синяя лента) и окончательно промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием свежеперегнанной воды. Фоном электролитом служил раствор 0,3М  $Na_2SO_4$  (соль  $Na_2SO_4$  «х.ч»). Комплексоны НТФ (нитрилтриметиленфосфоная кислота  $N(CH_2 PO_3H_2)_3$ ) и ОЭДФ (1-гидроксиэтилидендифосфоная кислота  $(CH_3C(PO_3H_2)_2OH)$ ) имели квалификацию «ч.д.а.» Для измерения  $pH$  раствора использовали иономер  $pH$  – 150 МИ.

### **Результаты и обсуждения**

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на электроде из нержавеющей стали в растворе 0,3М  $Na_2SO_4$  для разных концентраций ОЭДФ.

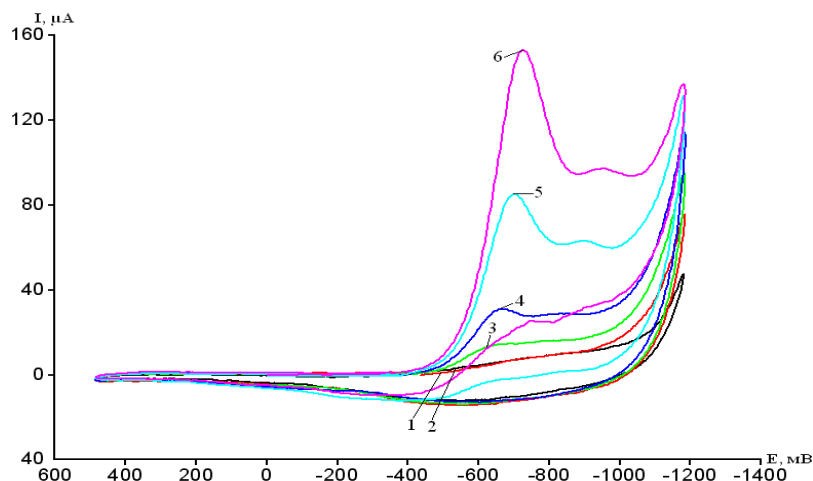


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые на нержавеющей электроде в растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (pH=5,76) в присутствии разных концентрации ОЭДФ (pH=1,68) М: 1-0; 2- 3,98·10<sup>-4</sup>; 3- 1,38·10<sup>-3</sup>; 4- 3,29·10<sup>-3</sup>;

5- 1,02·10<sup>-2</sup>; 6- 2,39·10<sup>-2</sup>

Концентрация ОЭДФ изменилась от 3,98·10<sup>-4</sup> до 2,39·10<sup>-2</sup>М. Из рисунка 1 следует, что в интервале потенциалов от -0,5 до -1,2В наблюдаются четко выраженные волны, которые с увеличением концентрации ОЭДФ приобретают вид волн с отчетливо выраженным максимумом. Важно отметить, что потенциалы наблюдаемых максимумов для ОЭДФ (рис.1) практически совпадают с потенциалами максимумов на катодных вольтамперных кривых для НТФ. Наряду со сходством на вольтамперных кривых для ОЭДФ и НТФ имеет место и отличие, которое проявляется в величине тока наблюдаемых максимумов. Совпадение потенциалов максимумов тока на катодных вольтамперных кривых, полученные на стальном электроде, для растворов НТФ и ОЭДФ свидетельствует о близкой природе электрохимических реакций на используемом электроде. Такими реакциями являются электровосстановления ионов водорода. Увеличение тока наблюдаемых максимумов (рисунок 1) связано с ростом концентрации ионов водорода при введении в раствор 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ОЭДФ. Раствор 0,1М ОЭДФ в 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет pH=1,68, тогда как 0,1М НТФ в 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1,29. Это обстоятельство приводит к тому, что концентрация ионов водорода в исследуемом растворе в присутствии НТФ становится больше, чем в растворах с ОЭДФ. Наблюдаемое отличие хорошо проявляется при сопоставлении зависимостей изменения pH раствора от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2), рисунок 2 и является основной причиной более высокого значения тока для максимумов электровосстановления ионов водорода для НТФ, чем для ОЭДФ.

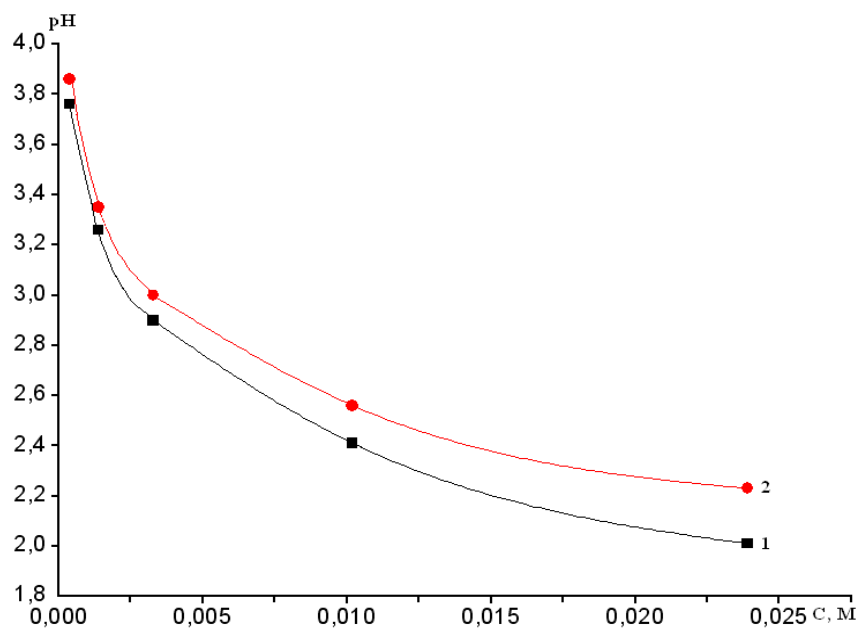


Рисунок 2 – Изменение pH от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2) на нержавеющей электроде

в присутствии их разных концентраций в фоновом растворе 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Наиболее четко это проявляется на рисунке 3, на котором сопоставлены величины токов максимумов электровосстановления ионов водорода на стальном электроде из растворов НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2).

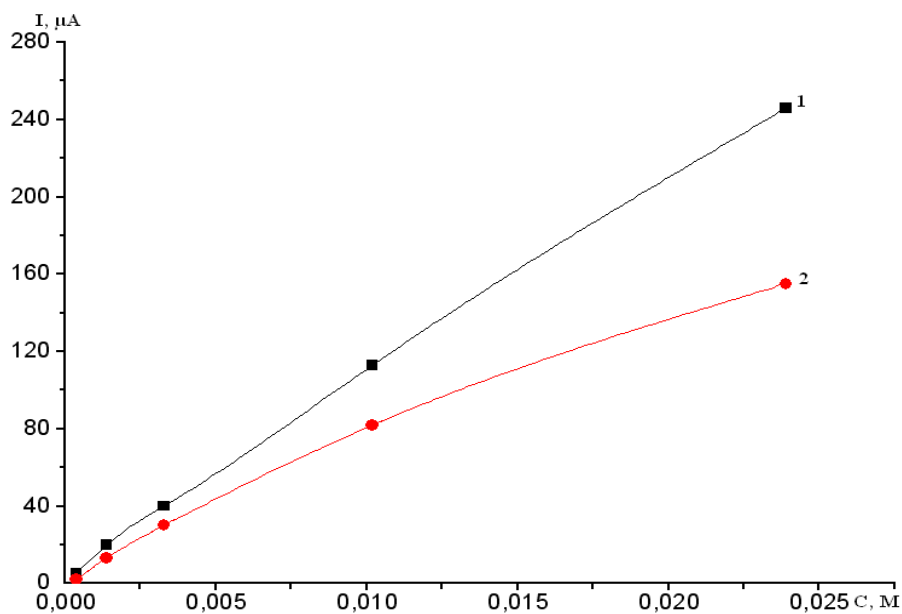


Рисунок 3 – Изменение тока катодной волны от концентрации НТФ и ОЭДФ на нержавеющей электроде

для разных концентраций НТФ(кривая 1) и ОЭДФ(кривая 2) в фоновом растворе 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

В том случае, когда рН в объеме раствора 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,1М раствора НТФ и ОЭДФ в 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеет одинаковое значение(рН= 5,76), величина рН исследуемого раствора при увеличении концентрации НТФ и ОЭДФ практически не изменяется (рисунок 4).

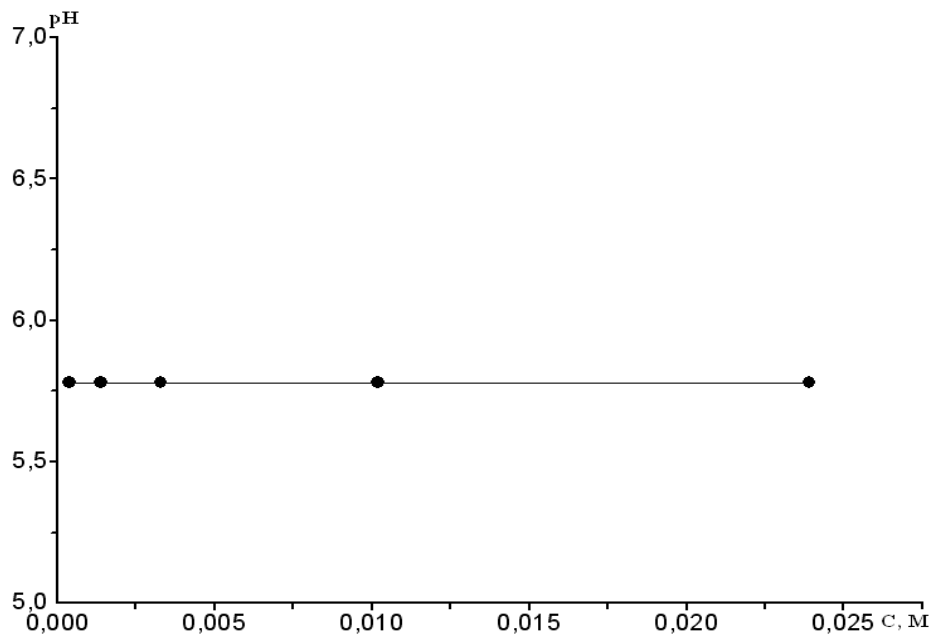


Рисунок 4 – Изменение рН раствора 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (рН=5,76) на нержавеющей электроде в присутствии разных концентрации ОЭДФ и НТФ (рН=5,76)

Иная тенденция имеет место в изменении тока наблюдаемых волн при увеличении концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2) рисунок 5 при соблюдении условий постоянного рН раствора 0,3М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 0,1М НТФ и 0,1М ОЭДФ(рН=5,76).

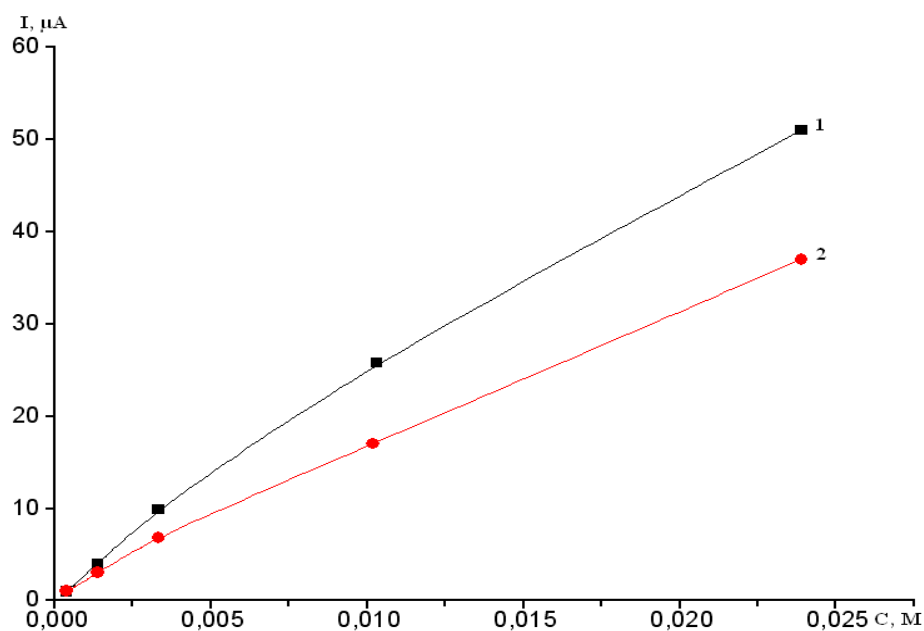


Рисунок 5 – Изменение тока катодной волны от концентрации НТФ (кривая 1) и ОЭДФ (кривая 2)

на нержавеющей электроде для разных концентраций в фоновом растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Из рисунка 5 следует, что величина тока катодной волны в присутствии НТФ (кривая 1) растет заметно больше чем для аналогичных волн ОЭДФ (кривая 2) с увеличением их концентрации в объеме раствора.

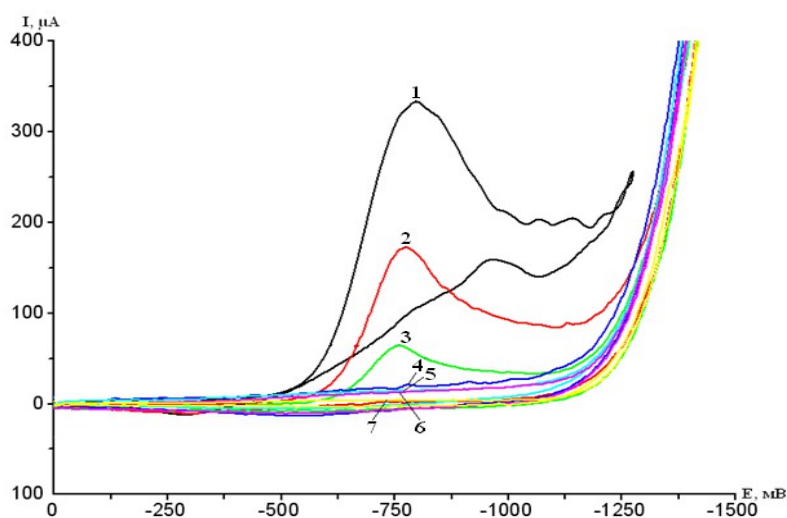


Рисунок 6 – Циклические вольтамперометрические кривые фоновго электролита 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на нержавеющей электроде при разных значениях рН среды: 1- рН=1,6; 2- рН=2,0; 3- рН=2,5; 4- рН=4; 5- рН=5; 6-рН=5,7; 7- рН=8

Появление роста тока катодных волн на электроде из нержавеющей стали не зависит от концентрации основных и непротонированных форм используемых фосфонатов НТФ и ОЭДФ, а определяется концентрацией ионов водорода. В пользу изложенного выше может служить тот факт, что на вольтамперных кривых для стального электрода в растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, не содержащем НТФ и ОЭДФ в кислых растворах, наблюдаются четко выраженные катодные вольтамперные кривые (кривые 1-3, рисунок 6).

Однако, как следует из рисунка 6, при pH>5, (кривые 4, 5) на вольтамперных кривых катодный ток практически не наблюдается. Изменение величины тока электровосстановления ионов водорода на стальном электроде в 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от pH раствора представлено на рисунке 7.

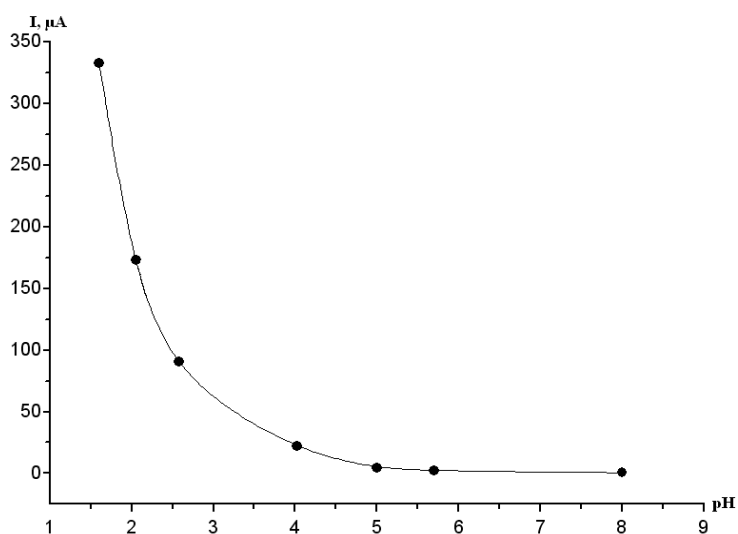


Рисунок 7 – Изменение тока катодной волны от pH в растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на нержавеющей электроде

Исходя из вышеизложенного следует, что появление волн при катодной поляризации стального электрода в присутствии НТФ и ОЭДФ (pH= 5,76) обусловлено не изменением pH в объеме раствора, а у поверхности электрода. Известно, что фосфонаты способны адсорбироваться на стальном электроде [2]. Являясь слабыми многоосновными кислотами соединения НТФ и ОЭДФ в зависимости от pH могут находиться в виде протонированных или основных форм. В растворах близким к pH = 5- 6 согласно константам кислотной диссоциации этих соединений [3] НТФ может находиться в виде H<sub>2</sub>ntph<sup>4+</sup>, H<sub>3</sub>ntph<sup>3+</sup> и H<sub>4</sub>ntph<sup>2+</sup>; ОЭДФ - H<sub>2</sub>oedph<sup>2-</sup> и H<sub>3</sub>oedph<sup>-</sup>. Адсорбируясь на поверхности электрода, протонированные формы НТФ и ОЭДФ являются источником протонодоноров, которые обеспечивают электровосстановления ионов водорода. Используя зависимость изменения катодных волн от pH на стальном электроде в растворе 0,3М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рисунок 7) и изменение величины тока волн от концентрации НТФ и ОЭДФ (рисунок 5) можно оценить рН<sub>s</sub> у поверхности исследуемого электрода. Значения рН<sub>s</sub> для разных концентраций ОЭДФ и НТФ, представлены в таблице 1.

Таблица – 1 Значения  $pH_s$  НТФ,  $pH_s$  ОЭДФ в приэлектродном пространстве стального электрода и их отличие  $\Delta pH$  от объемных значений в растворах с разной концентраций НТФ и ОЭДФ

C, M	pH в объеме (НТФ и ОЭДФ)	$pH_s$ НТФ	$pH_s$ ОЭДФ	$\Delta pH$ НТФ	$\Delta pH$ ОЭДФ
$3,98 \cdot 10^{-4}$	5,76	4,62	5,76	1,14	0
$1,38 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,48	5,45	1,28	0,31
$3,29 \cdot 10^{-3}$	5,76	4,22	4,85	1,54	0,91
$1,02 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,67	4,25	2,09	1,51
$2,39 \cdot 10^{-2}$	5,76	3,30	3,57	2,46	2,19

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тоуб М. Механизмы неорганических реакций . – М.: Мир, 1975. 275 с.
- 2 Кузнецов Ю.И., Раскольников А.Ф. Роль природы лигандов в ингибировании коррозии металлов фосфатами // Защита металлов. 1992. Т. 28. №5. С. 707-724.
- 3 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов . – М.: Химия, 1988. 543 с.

## REFERENCES

- 1 Toub M. Mir **1975**, 275 C (in Russ.).
- 2 Kuznecov Ju.I., Raskol'nikov A.F. *Zashita metallov*, **1992**, 28, 5, 707-724 (in Russ.).
- 3 Dyatlova N. M., Temkina V.Ya., Popof K.I. Himia. **1988**, 543 (in Russ.).

## Резюме

*В.Н. Стацюк, С. Айт*

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

НТФ ЖӘНЕ ОЭДФ-ТІҢ БОЛАТ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ  
БЕТТІК ҚАБАТЫНДАҒЫ  $pH_s$ -ТІҢ ӨЗГЕРІСІНЕ ӘСЕРІ



Құрамында НТФ және ОЭДФ бар ерітінділерде тоттанбайтын болаттан жасалған электродтың электрод маңы қабатының  $pH_s$  - ын анықтау бойынша зерттеулер жүргізілді.  $pH_s$  – тің мәні көлемдегі мәндерінен ерекшеленетіндігі анықталынды.

**Кілт сөздер:** фосфонды қышқылдар, НТФ, ОЭДФ, электрод маңы қабатының  $-pH_s$ , цикліді вольтамперлік қисықтар, комплексонаттар, ток максимумы, адсорбция.

## Summary

*V. N. Statsjuk, C. Ait*

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

### INFLUENCE OF NTF AND OEDF ON $pH_s$ CHANGE AT A SURFACE OF A STEEL ELECTRODE

Researches on definition of  $pH_s$  of a byelectrode layer of a steel electrode from stainless steel in solutions of containing NTF and OEDF are conducted. It is established that  $pH_s$  – differs from volume values.

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

*Поступила 11. 03.2013 г.*