

ся поллютантами в почвах и растениях в регионах, не подвергающихся техногенному воздействию через атмосферу, связано с поступлением на поверхность Земли космического вещества и должно мало зависеть от подстилающих горных пород и, вероятно, типов почв в пределах одного региона. Данное заключение можно распространить и на растения, производимые в агропромышленном комплексе, однако при учете интенсивности загрязнения почв МЭ и ТМ за счет применения удобрений. Сделанное нами заключение принималось во внимание при осуществлении мониторинга ТМ в пищевом сырье, производимом на территории

Томской области [16]. Нами показано [16], что содержание ТМ в пищевом сырье растительного происхождения существенно ниже по сравнению с содержанием ТМ в аналогичной продукции, производимой в соседних регионах Западной Сибири. Такой эффект связан с тем, что агропромышленный комплекс Томской области по сравнению с соседними регионами подвергнут меньшему техногенному воздействию.

Материал данной работы может быть использован в курсах «Химия окружающей среды» и «Экология», изучаемых на биолого-химических факультетах педагогических вузов.

### Литература

1. Голенецкий С.П. Кометное вещество в окружающей среде // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л., 1982.
2. Голенецкий С.П. и др. К вопросу о роли атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений // Почвоведение. 1981. № 3.
3. Голенецкий С.П. и др. Роль космической пыли в микроэлементном балансе почва-растительность // Вопросы оптимизации растительного покрова. Калинин, 1981.
4. Иванова Т.М., Львов Ю.А., Васильев А.В., Степанов И.В. Выпадение космического вещества на поверхность Земли. Томск, 1975.
5. Мананков А.В. Основы экологии. Томск, 1998.
6. Локтюшин А.А., Мананков А.В. Пространственно-замкнутые динамические структуры. Томск, 1995.
7. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами // Химия окружающей среды / Пер. с англ. М., 1982.
8. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992.
9. Ивлев К.М. Биогеохимия. М., 1986.
10. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск, 1991.
11. Изерская Л.А., Воробьева Т.Е. Состояние микроэлементов и тяжелых металлов в аллювиальных почвах средней Оби // Современные проблемы почвоведения в Сибири. Т. 1. Томск, 2000.
12. Мудрый И.В. Тяжелые металлы в системе почва-растение-человек // Гигиена и санитария. 1997. № 1.
13. Арутюнова Л.В., Ладонин В.Ф., Захаров В.Н. и др. Тяжелые металлы в почвах, растениях, сельхозпродукции // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 5.
14. Голенецкий С.П., Волошин А.П., Ковнацкий Е.Ф., Львов Ю.А. Использование растительных планшетов для измерения атмосферных потоков микроэлементов // Космическое вещество и Земля. Новосибирск, 1986.
15. Львов Ю.А. О происхождении космического вещества в торфе // Проблема Тунгусского метеорита. Вып. 2. Томск, 1967.
16. Гладышев В.П., Мордвинова Н.М., Ковалёва С.В. и др. Качество сельскохозяйственной продукции как показатель экологической обстановки в регионе // Качество – стратегия XXI века: Мат-лы V регион. науч.-практ. конф. Томск, 2000.

УДК 546.22:543

*С.В. Ковалёва, В.П. Гладышев, Н.М. Черемухина*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ И СУЛЬФИДА РТУТИ НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Томский государственный педагогический университет

Для определения области потенциалов пика тока восстановления сульфида ртути ( $\text{HgS}$ ), являющегося аналитическим сигналом при определении сульфид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА), было исследовано электрохимическое поведение взвеси сульфида ртути на ртутно-пленочном электроде (РПЭ).

Сульфид ртути существует в двух модификациях  $\alpha$  (красной) – киновари и  $\beta$  (черной) – метациннабарита. Обе встречаются в природных условиях в ртутных месторождениях. Киноварь является сырьем для промышленного получения ртути [1].

В процессе окисления сульфид- и полисульфид-ионов на ртутном электроде в 1 М NaOH образуется  $\beta$ -модификация сульфида ртути, поэтому нами для

исследования была взята эта модификация. Химическая связь в  $\beta$ -модификации имеет смешанный ионно-ковалентный характер со степенью ковалентности 0.48 и обладает n-типом проводимости. Удельное сопротивление для прессованных образцов составляет 1.0–1.8 Ом  $\times$  см [1].

Измерение проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Волан», производитель-НПК «РИПС» (ТПУ, г. Томск). Рабочим электродом служил ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Для перемешивания раствора в ячейке и удаления кислорода пропускали азот «ос.ч». Фоном служил 1 М NaOH и 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Дифференциальные импульс-

ные вольтамперограммы катодной и анодной поляризации РПЭ в электролите, содержащем взвесь сульфида ртути (5 мг) или серы (3 мг), регистрировали в диапазонах  $-0.4... -1.0$  и  $-1.0... -0.4$  В соответственно. Использовали тридистиллят с добавлением при второй перегонке  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для окисления органических примесей. Потенциалы указаны относительно хлоридсеребряного электрода, заполненного насыщенным раствором  $\text{KCl}$  (0.201 В).

При катодной и анодной поляризации РПЭ в 1 М растворах  $\text{NaOH}$  (рис. 1) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 2), содержащих взвесь сульфида ртути со степенью измельчения 0.01 мм, как на катодных, так и на анодных участках вольтамперных кривых независимо от природы фонового электролита регистрируется по одному пику с потенциалами пиков: для катодных участков ( $-0.82 \pm 0.03$ ) и ( $-0.80 \pm 0.01$ ) В и для анодных участков ( $-0.79 \pm 0.01$ ) и ( $-0.78 \pm 0.01$ ) В в 1 М  $\text{NaOH}$  и в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  соответственно.

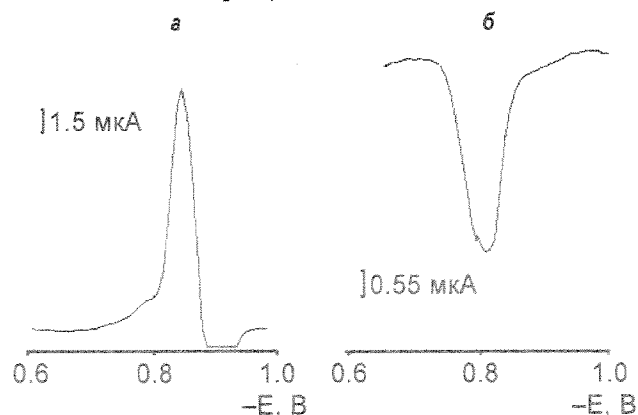


Рис. 1. Вольтамперные кривые катодной (а) и анодной (б) поляризации РПЭ в 1 М  $\text{NaOH}$ , содержащем взвесь сульфида ртути (5 мг)

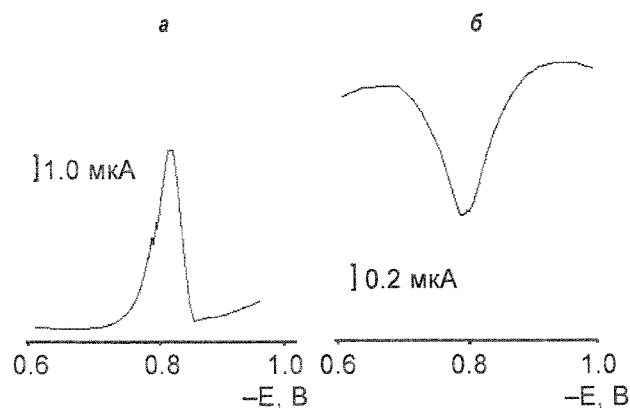


Рис. 2. Вольтамперные кривые катодной (а) и анодной (б) поляризации РПЭ в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , содержащем взвесь сульфида ртути (5 мг)

Из диаграммы  $E - \text{pH}$  для системы сера – вода [2] следует, что сера в степени окисления  $-2$  в растворах  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  существует преимущественно в виде сульфид- и гидросульфид-ионов соответствен-

но. Поэтому реакции восстановления сульфида ртути в указанных электролитах записывают следующим образом:



Согласно [3], стандартные потенциалы восстановления  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций сульфида ртути по реакции (1) соответственно равны  $-0.90$  и  $-0.87$  В. Экспериментально полученные в работе [4] значения потенциалов восстановления сульфида ртути ( $\beta$ -модификации) на ртутном макроэлектроде в 1 М  $\text{NaOH}$  и в 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равны  $-0.78$  и  $-0.50$  В соответственно. Нами рассчитаны стандартные потенциалы реакций (1) и (2) по уравнениям для электродов второго рода:

$$E_{\text{HgS/S}^{2-}}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0.0295 \lg \text{PP}_{\text{HgS}^{2-}} \quad (3)$$

$$E_{\text{HgS/HS}^-}^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0.0295 \lg \text{PP}_{\text{HgS}} - 0.0295 \lg K_2, \quad (4)$$

где  $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0$  – стандартный потенциал системы  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$ , равный  $0.854$  В [3];

$\text{PP}_{\text{HgS}}$  – произведение растворимости сульфида ртути;  $K_2$  – вторая константа ионизации  $\text{H}_2\text{S}$ .

Для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций сульфида ртути  $\lg \text{PP}_{\text{HgS}}$  соответственно равны  $-52.4$  и  $-51.8$  [5]. По данным [6], константа ионизации  $\text{H}_2\text{S}$  по второй ступени равна  $2.5 \times 10^{-13}$ . Однако в работе [7, с. 167] приведена величина  $7.9 \times 10^{-18}$ . Поэтому для реакции (2) стандартный потенциал рассчитан с учетом  $K_2$  из [6] и [7]. Рассчитанные значения стандартных потенциалов для реакций (1) и (2) приведены в таблице.

Уравнения Нернста для реакций (1) и (2) могут быть записаны как

$$E = E^0 - 0.0295 \lg \alpha_{\text{S}^{2-}}, \quad (5)$$

$$E = E^0 - 0.0295 \lg \alpha_{\text{HS}^-} - 0.0295 \text{pH}. \quad (6)$$

Исходя из уравнений (5) и (6) следует, что потенциал пика тока реакции (1) не зависит от  $\text{pH}$ , а реакции (2) – зависит от  $\text{pH}$ . Для 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 9$ ) потенциал системы  $\text{HgS/HS}^-$  ( $\beta$ -сульфида ртути) будет равен  $-0.76$  В. Полученные нами экспериментальные величины пиков тока восстановления сульфида ртути находятся в хорошем согласии с теоретически рассчитанными величинами, их несовпадение с данными [4], вероятно, связано с тем, что в [4] вместо потенциалов пиков приведены потенциалы начала подъема токов.

Наличие пиков тока при анодной поляризации РПЭ в присутствии взвеси сульфида ртути связано с тем, что запись вольтамперных кривых проводили с

Стандартные потенциалы восстановления сульфида ртути по реакциям (1) и (2)

Вещество	$E^0$ , В	
	Реакция (1)	Реакция (2)
$\alpha - \text{HgS}$	$-0.89$	$-0.52$ [6]; $-0.30$ [7]
$\beta - \text{HgS}$	$-0.87$	$-0.50$ [6]; $-0.37$ [7]

потенциала  $-1.0$  В, т.е. в области потенциалов протекания реакций (1) и (2), в результате чего в предэлектродном слое накапливаются сульфид- или гидросульфид-ионы. При анодной поляризации РПЭ указанные ионы окисляются по реакциям (1) и (2) в обратном направлении.

При разработке метода определения сульфид-ионов на поверхности ртутного электрода, модифицированного пленкой  $\text{HgS}$ , возможно окисление указанных ионов с образованием элементарной серы. Осаждение элементарной серы на электроде, покрытом пленкой сульфида ртути, может приводить к его запырению, с одной стороны, и образованию полианионов серы при взаимодействии сульфид-ионов и серы, с другой стороны. В связи с чем нами исследовано электрохимическое поведение элементарной серы на РПЭ. Для исследования была использована ромбическая сера, электрическое сопротивление которой составляет  $2 \times 10^{15}$  Ом  $\times$  см [8]. Высокое электрическое сопротивление серы говорит о том, что в элементарном виде она не может быть электрохимически восстановлена. Однако использование ртутного электрода приводит к тому, что при контакте с электродом сера реагирует с ртутью с образованием сульфида ртути, который является электрохимически активным. В работах [9, 10] изучено электрохимическое поведение элементарной серы в этанольных растворах на фоне  $1 \text{ M LiClO}_4$ . На вольтамперных кривых получен пик тока восстановления сульфида ртути. В [10] отмечено, что второй подъем тока при более отрицательных потенциалах отвечает необратимому разряду дисульфид-ионов без предварительной хемосорбции:

$$\text{S}_2^{2-} + 2e = 2\text{S}^{2-}. \quad (7)$$

При катодной поляризации РПЭ в  $1 \text{ M NaOH}$ , содержащем взвесь элементарной серы, на вольтамперной кривой регистрируется хорошо выраженный пик с потенциалом пика  $(-0.83 \pm 0.01)$  В, соответствующий восстановлению сульфида ртути по реакции (1) (рис. 3). Потенциал указанного пика совпадает с потенциалом пика восстановления взвеси сульфида ртути, что подтверждает вывод о химическом взаимодействии серы с ртутью. Добавление к взвеси элемент-

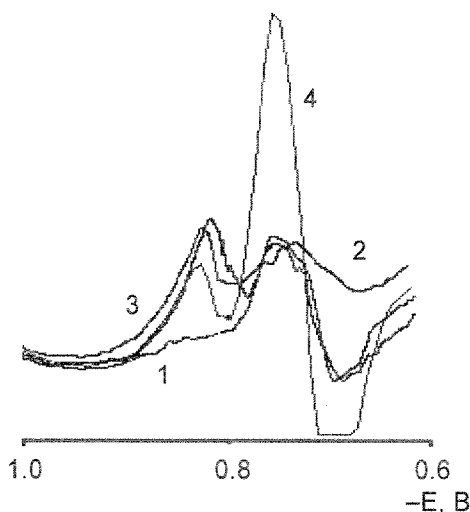


Рис. 3. Катодные участки вольтамперных кривых восстановления элементарной серы на фоне  $1 \text{ M NaOH}$  на РПЭ

ной серы взвеси сульфида ртути приводит к увеличению пика тока. Повторная поляризация электрода приводит к появлению нового пика при потенциалах  $(-0.76 \pm 0.01)$  В и к последующему росту этого пика и пика восстановления сульфида ртути (рис. 3). Наличие нового пика можно объяснить появлением в исследуемом растворе новых электрохимически активных частиц. Мы полагаем, что этими частицами являются полисульфид-ионы. Образование полисульфид-ионов происходит в результате взаимодействия сульфид-ионов, являющихся продуктами восстановления сульфида ртути, с элементарной серой по реакции

$$\text{S}^{2-} + n\text{S} = \text{S}_{n+1}^{2-}. \quad (8)$$

Накопление  $\text{S}_n^{2-}$ -ионов в приэлектродном слое приводит к их восстановлению по реакции

$$\text{S}_n^{2-} + 2e = \text{S}_m^{2-} + \text{S}_{n-m}^{2-}. \quad (9)$$

В отличие от [10], мы считаем, что восстановление полисульфид-ионов предшествует реакции восстановления сульфида ртути, так как стандартные потенциалы систем  $\text{S}_n^{2-}/\text{S}_m^{2-}$  лежат в области  $-0.72 \dots -0.68$  В. Близость потенциалов восстановления полисульфид-ионов [11] не позволяет определить тип восстанавливаемого иона.

## Литература

1. Беленький Б.Ф., Филатова А.К. Сульфид ртути: получение и применение. Львов, 1988.
2. Pourbaix M. Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 °C. P., 1963.
3. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л., 1981.
4. Гладышев В.П. и др. Восстановление труднорастворимых сульфидов металлов на ртутном электроде // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 6.
5. Кумок В.Н. и др. Производство растворимости. Новосибирск, 1983.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
7. Micka K. Nerozpuštne depolarisatory // Chem. Listy. 1961. Sv. 55.
8. Эмсли Дж. Элементы. М., 1993.
9. Киселёв Б.А., Жданов С.И. Полярграфия растворов, содержащих одновременно элементарную серу и двухвалентное железо // Изв. АН СССР. Сер. химия. 1965. № 6.
10. Киселёв Б.А., Жданов С.И. Механизм восстановления элементарной серы на капельном ртутном катоде // Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Т. 9. М., 1972.
11. Ковалёва С.В. Окислительно-восстановительные реакции с участием отрицательных ионов, водорода и гидридов р-элементов и s-элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Томск, 2000.