

Физикохимия халькогенидов металлов и некоторые аспекты их практического применения как отдельное направление научной школы академика Е.А.Букетова. Краткий обзор

Physical chemistry of metal chalcogenides and some aspects of their practical application as a separate line of academician E.A.Buketov's scientific school. The Overview

Амерханова Ш.К.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Металл халькогенидтері негізіндегі ионселективті электродтарды шынайы жүйелердің потенциометрлік анализінде қолдану мүмкіндіктері бойынша қысқаша шолу келтірілген. Аналитикалық сипаттамалары бойынша халькогенидті электродтар классикалық электродтарға және оларды теориялық және практикалық (жай және күрделі технологиялық) мәселелердің шешімінде қолдануға болатыны анықталған. Осындай электродтардың сульфидті кендерді таңдамалы флотациялау процесін бақылауда, сулы және сулы-органикалық ерітінділерде, металполимерлі жүйелерді зерттеуде қолдану мүмкіндіктері талқыланған.

A brief overview of the possibilities of using ion-selective electrodes based on chalcogenide metal in the potentiometric analysis of real systems is presented. It was established that the chalcogenide electrodes on the analytical characteristics are not inferior to classical electrodes and they can be applied to solve theoretical and practical (simple and complex technological) problems. The possibilities of using such electrodes to control the selective flotation process of sulfide ores in the study of metal-polymer systems in aqueous and aqueous-organic solutions were discussed.

Халькогениды переходных металлов, помимо практического применения в термо- и фотоэлектрических преобразователях, часто используются как уникальные модельные объекты в физике твердого тела. Уникальное сочетание полупроводниковых, люминесцентных, фото- и пьезоэлектрических свойств положено в основу применения халькогенидов в микроэлектронике.

В Казахстане начало систематическим электрохимическим и физико-химическим исследованиям халькогенов и халькогенидов было положено выдающимся ученым академиком АН КазССР Е.А.Букетовым.

В 1975 г. на кафедре физической и аналитической химии, при непосредственном участии академика Евнея Арстановича Букетова, была образована лаборатория, которая первоначально называлась лабораторией электрохимических методов исследования халькогенов и халькогенидов. Её первым руководителем был д.х.н. Геннадий Владимирович Макаров. В 1980 г. лаборатория перешла в состав проблемной лаборатории по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. С 1990 г. лаборатория вновь переходит в состав кафедры физической и аналитической химии.

Значительный вклад в исследование физикохимии электродных процессов внесли академик НАН РК М.Ж.Журинов (ныне президент НАН РК), д.х.н., профессор, лауреат премии «Тарлан» Х.К.Оспанов.

Вопросами применения электрохимических аспектов в геологии халькогенидов занимался Л.Г.Козорин; также внесли свою лепту в исследования халькогенидов д.х.н., профессор А.Б.Башов, д.х.н. К.Т.Рустембеков. Возможности применения халькогенидов железа (пирита) в каталитической переработке тяжелого и твердого углеводородного сырья изучает д.х.н., проф. М.И.Байкенов.

Огромный вклад карагандинских ученых в химию халькогенов и халькогенидов был признан на всем постсоветском пространстве, о чем свидетельствуют 5 Всесоюзных конференций, проведенных на базе нашего университета и Химико-металлургического института им.Ж.Абишева.

С середины семидесятых до начала 2000-х годов научные интересы группы были сосредоточены на двух основных направлениях. Первое из них — электрофизические и электрохимические свойства халькогенидов металлов. В этот период бурно развивались области исследования особенностей строения, физико-химических свойств халькогенидов подгруппы меди и железа; электрофизических и электрохимических характеристик халькогенидов подгруппы меди и железа; влияния фазового со-

става халькогенидов меди (I) на механизм электропроводности, освещенности — на величину стационарного потенциала электрода, среды — на токи гальванических пар; формирования двойного электрического слоя на халькогенидах меди в растворах электролитов.

Эти изыскания представляют интерес и с позиций теоретического анализа физико-химической базы данных, имеющейся в литературе, включая полученный обширный материал по исследованию физико-химических и электрохимических характеристик природных и синтетических халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда. Работая в этом направлении, мы впервые натолкнулись на интересные свойства полупроводниковых материалов. Отличительной особенностью халькогенидных материалов является возможность реализации на границе электрод-раствор реакции как электронного, так и ионного обмена, что позволяет использовать халькогенидные ИСЭ в качестве ионометрических и редоксометрических электродов, в зависимости от выбора условий.

Второе направление связано с использованием природных и синтетических халькогенидных материалов в качестве ионоселективных электродов, в потенциометрическом анализе для решения научных задач теоретического и прикладного характера. Подходы, развитые в работе, и выводы имеют значение для физической химии, теоретической электрохимии халькогенидов, а также для решения прикладных задач.

Халькогениды меди и металлов первого переходного ряда хорошо зарекомендовали себя в качестве индикаторных электродов, благодаря своей обратимости к одноименным ионам металла, ионам гидроксония $[H_3O^+]$, чувствительности к редокс-системам [1]. Следует отметить, что конечным продуктом любого технологического процесса являются комплексные частицы, поэтому исследование процессов комплексообразования представляет определенный интерес для технологов и аналитиков, ибо показатель устойчивости комплексных соединений является ориентиром при выборе селективно действующих реагентов в гидрометаллургии, в аналитической химии. В связи с этим была установлена возможность применения датчиков на основе халькогенидов металлов в изучении процессов комплексообразования ионов металлов (тяжелых, благородных) с низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями, что позволило рассчитать важные термодинамические параметры комплексообразующих процессов [1].

Широкое внедрение в практику научных работ дало импульс к развитию новых экспериментальных методов, позволяющих определять количественный состав и свойства комплексов металлов в различных водных и водно-органических средах, модельных и промышленных электролитах, с применением ионоселективных электродов на основе халькогенидов металлов (потенциометрический анализ).

В 2002 г. была издана монография «Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика», в которой освещены теоретические и прикладные аспекты физической химии и электрохимии халькогенидов подгруппы меди и железа. Особое внимание в ней уделено аналитической части — определению качественного и количественного состава электролитов, контролю простых и сложных технологических процессов. По результатам этих исследований в 2004 г. была защищена докторская диссертация на тему «Электрохимические и физико-химические свойства халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда» [2].

Установленные ионоселективные свойства халькогенидов переходных металлов были использованы в решении теоретических и прикладных задач.

Т а б л и ц а 1

Константы устойчивости некоторых комплексообразующих агентов (в воде при 20 °С) с ионами Ag^+ и Cu^{2+} , найденные с помощью ИСЭ Ag_2S и Cu_2S

Лиганд	Ионы Ag^+			Ионы Cu^{2+}		
	$K_{спр}$ [2]	$K_{эксп}$ (инд. электрод Ag_2S)	S_r	$K_{спр}$ [2]	$K_{эксп}$ (инд. электрод Cu_2S)	S_r
Аммиак	$1,08 \cdot 10^7$	$6,08 \cdot 10^7$	0,01	$2,30 \cdot 10^{13}$	$6,60 \cdot 10^{13}$	0,02
Изониазид	—	$4,00 \cdot 10^6$	0,02	—	$5,10 \cdot 10^7$	0,01
Кордиамин	—	$1,10 \cdot 10^2$	0,01	—	$2,00 \cdot 10^6$	0,02
Уротропин	—	$4,60 \cdot 10^2$	0,01	—	$2,20 \cdot 10^2$	0,02
Аланин	$4,20 \cdot 10^3$	$7,40 \cdot 10^3$	0,02	$3,20 \cdot 10^8$	$7,90 \cdot 10^8$	0,01
Глицин	$3,20 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^3$	0,02	$1,80 \cdot 10^{15}$	$4,50 \cdot 10^{15}$	0,02

В таблице 1 приведены экспериментально рассчитанные константы устойчивости ионов Ag^+ и Cu^{2+} с некоторыми лекарственными препаратами, определенные с помощью халькогенидных электродов в качестве индикаторных [2–4].

Как показано в таблице 1, константы устойчивости хорошо согласуются со справочными данными.

Известно, что редокс-реакции составляют основу большого числа технологических процессов, поэтому широкое использование окредметрии в разных отраслях промышленности для контроля и регулирования многих производств — естественное отражение этого обстоятельства. Халькогенидные электроды используются в мониторинге объектов окружающей среды и контроля технологических процессов, в частности, разработаны:

- методика потенциометрического контроля (схема автоматической подачи алюминиевого порошка в реактор с потенциометрическим контролем внедрена на ОАО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия) [5–6];
- методики потенциометрического определения с помощью халькогенидных электродов селена, теллура, способ контроля концентрации ионов меди (II) и водорода в электролитах меднения рафинирования (Балхашский горно-металлургический комбинат, Казахстан);
- способ извлечения и утилизации ионов хрома из сточных вод АО «МитталСтил Темиртау» (Казахстан);
- способ потенциометрического определения содержания свинца в бензине с помощью халькогенидных датчиков [7–9].

В качестве примера можно привести результаты экспериментальных исследований возможности использования халькогенидных электродов для ионометрического определения ионов тяжелых металлов в воде, поступающей из поверхностных водосточных сооружений для технологических нужд и сбросных вод после локальной очистки металлургического комбината АО «МитталСтил Темиртау». Основными источниками загрязнения сточных вод являются ионы меди, никеля, железа, свинца, хрома, хлоридов, сульфатов и алюминия. Определение ионов металлов в воде проводили, строго контролируя pH измеряемой среды буферными растворами, при низком концентрационном содержании определяемых металлов. Исследуемую пробу воды концентрировали выпариванием объема в 5 раз. При комплексонометрическом определении ионов меди и железа в качестве титранта использовали ЭДТА, ионы свинца определяли методом осаждения. В таблице 2 представлены данные анализа воды на ионы свинца, меди и железа потенциометрическим и колориметрическим (контрольным) методом.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения ионов тяжелых металлов в сточных водах металлургического комбината АО «МитталСтил Темиртау» ($n = 4$; $P = 0,95$)

Анализируемые пробы воды	Предлагаемый метод					
	FeS_2 $C_{\text{Fe}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r	Cu_2S $C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r	FeS_2 $C_{\text{Pb}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r
I	0,11±0,03	0,016	0,21±0,01	0,001	0,83±0,04	0,002
II	0,16±0,05	0,022	0,21±0,02	0,009	0,64±0,02	0,003
Контрольный метод [9]						
Проба воды	$C_{\text{Fe}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r	$C_{\text{Pb}^{2+}}$, мг/л±δ	S_r
I	0,11±0,04	0,002	0,21±0,05	0,004	0,73±0,03	0,014
II	0,15±0,03	0,013	0,21±0,04	0,025	0,59±0,02	0,130

По полученным результатам выявлено, что стабильность параметров чувствительности халькогенидных электродов на ионы тяжелых металлов обеспечивает возможность анализа сложных водных сред, в том числе и в мониторинговом режиме. Настоящий способ разработан и внедрен в отдел охраны природы АО «МитталСтил Темиртау».

Кроме того, согласно основной задаче — минимизации негативного влияния нефтегазовой индустрии на окружающую среду и разработки корпоративных систем экологического мониторинга — нами был проведен анализ содержания хлористых солей в нефти. В качестве индикаторного электро-

да служил твердофазный $\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$, полученный путем прессования двух солей с твердым внутренним серебряным контактом, и для сравнения — серебряный, согласно ГОСТу 21534–76. Титрование проводили аналогично методике [10]. Результаты потенциометрического титрования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты потенциометрического определения содержания хлористых солей в водной вытяжке нефти Узеньского (I) и Кулекольского (II) месторождений

Электрод	ΔE , мВ		Содержание хлористых солей, мг/л	
	I	II	I	II
			$C_{\Sigma \text{Cl}^-} \pm Sr$	$C_{\Sigma \text{Cl}^-} \pm Sr$
$\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$	200	180	$151 \pm 0,01$	$49 \pm 0,01$
Ag	95	45	$120 \pm 0,1$	$30 \pm 0,01$

Исследуемый электрод обладает достаточными аналитическими возможностями, такими, например, как химическая устойчивость сенсора в растворах сложного состава. Следовательно, использование сульфидного электрода в смеси ($\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$) вполне правомерно для этих целей [11].

Потенциальные возможности халькогенидных электродов не ограничиваются приведенными выше примерами.

В результате серий проведенных исследований была установлена возможность использования халькогенида — сульфида никеля — в анализе хромсодержащих электролитов, получен патент на разработку способа потенциометрического определения ионов хрома (VI) в сточных водах гальванического производства [12]. Были проведены опытно-промышленные испытания в АО «МитталСтил Темиртау» (2007 г.).

Определение хрома (VI) проводилось с раствором двойной сернокислой соли закиси железа-аммония. Электрохимическая реакция, протекающая с участием этой редокс-системы в присутствии ионов Cr^{6+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) выражается уравнением



Способ осуществляется следующим образом: электрод помещают в стаканчик с аликвотной частью испытуемого раствора на фоне серной кислоты и проводят потенциометрическое титрование, т.е. строится зависимость $E_{\text{Ni}_3\text{S}_2} - V$ мл титранта $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

После прибавления титрованного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ионы хрома (VI) восстанавливаются до хрома (III). Результаты титрования ионов хрома (VI) раствором двойной сернокислой соли закиси железа-аммония на фоне серной кислоты на компактном электроде представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты потенциометрического определения ионов хрома (VI) с помощью электрода состава Ni_3S_2

Величины	Типы электродов	
	Pt	Ni_3S_2
ΔE , мВ	16	60
Взято, моль/л	0,016	0,016
Найдено, моль/л	0,01	0,015
S_r	0,0078	0,0016

Электрод состава Ni_3S_2 , чувствителен к электронам, что позволяет, удачно используя эти свойства, определять ионы хрома (VI) по методу окисления-восстановления. Контроль результатов осуществляли по классическому платиновому электроду, при этом преимущество сульфидного электрода по сравнению с другими очевидно.

В настоящее время халькогенидные электроды мы применяем в различных целях, например, в контроле за процессом избирательной флотации сульфидных руд, в изучении металлополимерных

систем в водных и водно-органических растворах. Это послужило основой для развития исследований в следующих направлениях:

- физико-химическое исследование процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями;
- разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных флотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых;
- синтез и исследование новых композитных материалов (пленочные, порошкообразные), полученных на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий), биологически активными добавками различного назначения.

Также проводятся исследования по разработке научных основ синтеза и исследования свойств новых нанодисперсных композиционных материалов, модифицированных веществами различной природы (металлы, неметаллы, биологические наполнители). Актуальность научного исследования не вызывает сомнений, так как на подобных исследованиях сфокусировано внимание многих ученых. В нашем случае новизна разработки заключается в использовании в процессе синтеза электрохимической модификации путем воздействия электрическим током (постоянным и переменным) в различных режимах на исходные вещества и промежуточные продукты. В результате все свойственные композитному материалу эффекты увеличиваются в несколько раз. В изучении характера поведения композитных материалов в различных по природе средах мы используем халькогенидные и заводские ионоселективные электроды [13–20].

Наряду с этим изучаются вопросы, связанные с поиском и выбором реагентов для обогащения сульфидных руд, в частности, выявление критериев избирательности (селективности) реагентов, проявляющих флотационную активность или потенциально обладающих ею для прогнозирования и управления степенью избирательного действия флотореагентов по отношению к полиметаллическим рудам. В рамках указанного выше направления были получены результаты, касающиеся термодинамики процессов взаимодействия флотореагентов с ионами переходных металлов, их адсорбционной активности, а также возможности использования этих данных в прогнозе флотационной активности соединений, так как результаты предварительных лабораторных испытаний хорошо согласуются с прогнозируемыми значениями, полученными путем термодинамического анализа. Результаты исследований обсуждены и опубликованы в ведущих научных журналах ближнего и дальнего зарубежья [21–23].

В целом за период существования лаборатории были защищены 2 докторские, 5 кандидатских диссертаций, подготовлены более 200 дипломников и магистров. Результаты исследований опубликованы в виде 1 монографии, 3 авторских свидетельств СССР, 3 предпатентов РК, 2 патентов на изобретение РК, 2 инновационных патентов РК, более 200 научных работ.

Лаборатория тесно сотрудничает со следующими институтами и организациями: Институт неорганической химии им. академика А.В.Николаева СО РАН, химический факультет Вроцлавского технологического университета, Национальный университет Малайзии, Университет Ридинга (Великобритания), Институт органического катализа и электрохимии, кафедра физической химии и электрохимии КазНУ им. аль-Фараби.

Необходимо отметить, что кафедра физической и аналитической химии во главе с профессором А.С.Масалимовым оказывает поддержку и создает условия для проведения всех лабораторных исследований.

В настоящей статье приведен лишь краткий анализ научно-исследовательской деятельности лаборатории термодинамики координационных соединений.

В заключение хотелось бы отметить, что использование полупроводниковых материалов открывает новые возможности для реализации селективных измерений. Сейчас, когда имеется большое количество ИСЭ, достаточно стабильных в реальных средах, возможность создания автоматизированных систем для контроля технологических процессов реально возрастает, и к этому, пожалуй, надо стремиться.

References

1. Amerkhanova Sh.K. The metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methods, practice: Monograph. — Karaganda: Publ. «Profobrazovanie», 2002. — 141 p.
2. Amerkhanova Sh.K. Electrochemical and physical-chemical properties of chalcogenides and copper subgroup metals of the first transition series: Authoref. Dis.... Dr. Chem. Sci.: 25.02.2005. — Karaganda, 2004. — 50 p.
3. Amerkhanova Sh.K., Serikpaeva D.S. Thermodynamic study of aminoacidic complexes of copper (II) and iron (II) using chalcogenide electrode // Russian Journal of Physical Chemistry. — 2003. — Vol. 77. — № 2. — P. 376–378.
4. Amerkhanova Sh.K. Determination of stability constants of some complexing agents with the sulphides of copper and silver // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Engineering». — 2003. — Vol. 46. — № 3. — P. 68–69.
5. Amerkhanova Sh.K. Potentiometric monitoring of the reduction reaction of selenium (IV) by aluminum powder // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Engineering». — 2001. — Vol. 44. — № 2. — P. 15–17.
6. Amerkhanova Sh.K. Potentiometric cell for continuous process control // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Technology». — 2001. — Vol. 44. — № 2. — P. 153.
7. Amerkhanova Sh.K. Method for determination of copper and selenium in the simultaneous presence in solution: patent number 13 189 Kazakhstan: G01N27/48, G01N27/00; applicant and the patentee is E.A.Buketov KSU. — № 2001/0630.1; appl. 05/07/2001; publ. August, 2006. — Bull. № 8 (Kazakhstan).
8. Amerkhanova Sh.K. The method of potentiometric determination of lead using chalcogenide sensors: patent number 13 190 Kazakhstan: G01N27/48; applicant and the patentee is E.A.Buketov KSU. — № 2001/0631.1; appl. 05/07/2001; publ. August, 2006. Bull. № 8 (Kazakhstan).
9. Reference of chemist. — L.: Chemistry, 1971. — Vol. III. — 1008 p.
10. Yongnian Ni. Simultaneous determination of mixtures of acids by potentiometric titration // Anal. chim. acta. — 1998. — Vol. 367. — № 1–3. — P. 145–152.
11. Amerkhanova Sh.K., Serikpaeva D.S. About the application of chalcogenide sensors in the determination of heavy metals and chlorine in wastewater // Proceedings of the III Republic. Scien.-Tech. Conf. «The problems of modern science: relevance, trends and perspectives». — Ust-Kamenogorsk, 2002. — P 244–246.
12. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. The method of potentiometric determination of Cr (VI); Report on the issue of innovation patent for the invention of 02.07.2010, Kazakhstan: S10N27/06 (2009.01), the applicant and the patentee E.A.Buketov KSU. — № 2009/1702.1; appl.23.12.2010.
13. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Solution thermodynamics of rare-earth metal ions — physicochemical study // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1 (2009) 012016 (6pp), 0,37 p.l.
14. Amerkhanova Sh.K., Uali A.S. Thermodynamic modeling of cooperative interaction processes of medical products with metals Chemistry in the New World of Bioengineering and Synthetic Biology: book of abstracts (22–24 September 2008, Said Business School, Oxford, UK), P. 22.
15. Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh. Chalcogenide electrodes in potentiometric control of processing of chalcogens // The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008): CD of abstracts (9–13 December 2008, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan), LP1.
16. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S., Uali A.S. Solution thermodynamics of rare-earth metal ions — physicochemical study // The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008): CD of abstracts (9–13 December 2008, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan), AAP1.
17. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al. Hydrodynamical properties and gel formation of polyvinyl alcohol // 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society and 3rd Workshop of COST Action D43: book of abstracts (6–11 September 2009, Antalya, Turkey), P.IV.027.
18. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Synthesis and properties of nanoparticle-modified polymers from aqueous solutions // 42nd IUPAC Congress: Chemistry Solutions, (2–7 August 2009, SECC, Glasgow, UK) P.617015.
19. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. et al. Interaction of Cu²⁺ with tartaric acid in the presense of polyvinyl alcohol in water solution // Education and science without borders. — Prague, 2010. — Vol. 1. — № 1. — P. 123–125.
20. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S., Shlyapov R.M. et al. Reactivity Rating of Indicators in the Polyvinyl Alcohol Solution // 24th Conference of the European Colloid and Interface Society: book of abstracts (5–10 September 2010, Prague, Czech Republic), P. 2.64.
21. Amerkhanova Sh.K., Khairova G.K. et al. Physical-chemical aspects of selection of high domestic flotation reagents in mineral processing // Resource fertile, low-waste technologies and environmental development of the subsoil: mater. VII intern. conf. (15–19 september 2008). — M.–Yerevan, 2008. — P. 182–184.
22. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Bekkulina F.Zh. Thermodynamic aspects of selection of the collectors in sulphidic ores flotation // Separation Science — Theory and Practice 2011: Proceedings of the 1st International Conference on Methods and materials of Separation processes (June 5–9, 2009), Kudowa-Zdroj, Poland, 2011. — P. 131.
23. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Physical-chemical parameters of adsorption dibutylldithiophosphates of alkali metals and ammonium on the boundary of the solid-liquid // Bulletin of VSU. — 2011. — Vol. 1. — № 5. — P. 607–614.