

С.А. Стукалов, Л.В. Фомина, В.А. Батенков, Т.В. Стукалова
**Определение иридия в водных растворах
 методом инверсионной вольтамперометрии**

Введение. В микроэлектронике для изготовления сверхбыстродействующих СВЧ-диодов и других активных полупроводниковых устройств широко используется электроосаждение металлов на полупроводниковые соединения типа A^3B^5 , так как из-за разложения этих соединений при повышенных температурах практически невозможен обычно применяемый метод вакуумного напыления металлов. Среди многих других полупроводников и металлов особый интерес представляют арсенид галлия и электроосаждение на него иридия – металла платиновой группы. Иридий имеет коэффициент линейного расширения, близкий к параметрам арсенида галлия, обладает большой химической инертностью и очень высокой температурой плавления. Все это позволяет предполагать, что контакты этого металла с арсенидом галлия будут обладать хорошей стабильностью и повышенной стойкостью к деградации, которая обычно возникает вследствие их электрической и температурной перегрузки.

Однако электроосаждение из водных растворов весьма электроположительного иридия неожиданно оказалось очень трудной задачей. Изучение литературных данных и результатов НИР, проводимых на кафедре физической химии АГУ, показало, что главной причиной низкой эффективности при электроосаждении иридия из водных электролитов является образование ионами Ir^{3+} и Ir^{4+} прочных, инертных аквакомплексов и иных комплексных соединений, что уменьшает концентрацию свободных ионов иридия до ничтожно малых значений. Лишь в некоторых случаях частицы иридия активируются, и тогда возможно его катодное выделение с достаточно высоким выходом по току. Например, по данным [1] при наличии в электролите иридия в виде соединений $Ir(III)$ его окисление до $Ir(IV)$ приводит к активации частиц, которые способны относительно легко катодно восстанавливаться до металлического иридия.

Для исследования условий получения электроосаждением качественных осадков иридия с высоким выходом по току необходимо знание состава электролита. Однако, как и при электроосаждении, для определения иридия в

водных растворах мало пригодны многие динамические методы анализа, например, использующие титрование, сканирование, потому что титранты, силовые поля очень медленно воздействуют на инертные комплексы иридия, и для установления равновесия требуется длительное время.

Интерес представляет вольтамперометрическое определение иридия, которое обладает высокой чувствительностью, позволяет расходовать на анализ лишь микроколичества драгоценного металла, легко автоматизируется. Однако попытки воспроизвести определение иридия (III) амперометрическим титрованием некоторыми окислителями, согласно [2], воспроизводимых результатов не дали. То же самое показали попытки определения иридия (IV) прямой (катодной) вольтамперометрией согласно [3]. Очевидно, поскольку ионы иридия образуют очень прочные, инертные аквакомплексы, катодное восстановление их идет с большим перенапряжением, и на фоне многократно больших токов восстановления водорода волны восстановления $Ir(IV)$ и $Ir(III)$ не выявляются. Обнадеживающие результаты были получены при использовании инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Техника эксперимента. В данной работе для получения вольтамперограмм и расчета содержания иридия в пробах использовался вольтамперометрический комплекс «СТА» в комплекте с программным обеспечением для IBM PC, разработанным ООО «Инновации технологий и материалов» (Томск).

Основные характеристики комплекса «СТА»: оптимальный объем анализируемой жидкости (пробы) в ячейке 10 см³, диапазон определения содержания кадмия 0,001...1,0 мг/дм³, погрешность определения 2...20%. Комплекс обеспечивает автоматическое выполнение всего анализа, в том числе устранение нелинейного остаточного тока электрохимической ячейки по холостому опыту; селективное выделение аналитического сигнала определяемого элемента путем установки зоны наблюдения на вольтамперной характеристике; обработку вольтамперограмм с идентификацией определяемых элементов, измерение высот пиков аналитических сигналов; расчет концентрации по методу до-

бавки, стандарта и градуировочному графику; учет холостого опыта; хранение данных. Продолжительность однократного измерения без пробоподготовки – в пределах 2–10 мин, с УФ-облучением пробы – 10–30 мин.

В комплексе предусмотрены: перемешивание раствора в электрохимической ячейке электромагнитной мешалкой или вибрирующим электродом; удаление кислорода инертным газом (продувка); обработка анализируемой пробы с помощью ультрафиолетового облучения с целью устранения влияния ПАВ и растворенного кислорода; электрохимическая очистка (регенерация) индикаторного электрода; постоянно-токовая ИВ с устранением фонового тока; ИВ по производной; параллельный анализ проб объектов в 3-х ячейках.

Состав электрохимической ячейки: индикаторные электроды – графитовый, золотографитовый или стеклоуглеродный; вспомогательный электрод и электрод сравнения – хлорсеребряный; сменные стаканчики из кварцевого стекла вместимостью 20 мл; трубка для подвода инертного газа с целью удаления растворенного кислорода и перемешивания раствора.

Методика эксперимента. Сущность определения иридия методом инверсионной вольтамперометрии состоит в том, что анализируемый раствор иридия подвергается воздействию постоянного катодного тока. При этом на катоде происходит восстановление водорода и ионов иридия, которые сорбируются на поверхности катода в низших степенях окисления. Этот процесс называется накоплением. Затем катод подвергается поляризации с изменением его потенциала из катодной области в анодную. При этом сорбированные частицы иридия окисляются до Ir^{3+} и Ir^{4+} . Пример алгоритма определения иридия на золотографитовом электроде

методом инверсионной вольтамперометрии приведен в таблице 1.

Вольтамперограммы фонового раствора получали с целью проверки чистоты стаканчиков, фонового раствора и электродов. В приготовленный кварцевый стаканчик вместимостью 20 см³ вносилось 10,0 см³ фонового электролита, например, 0,1 н. раствора HCl. В раствор опускался индикаторный электрод, вспомогательный электрод и электрод сравнения, включался газ и пропусклся через испытуемый раствор в течение 30 с. Для оценки положения остаточного тока на вольтамперной кривой газ отключался и фиксировалась вольтамперограмма без накопления при развертке потенциала в диапазоне от –0,70 до +0,60 В. Электронакопление возможных примесей проводилось из фонового электролита при потенциале –0,70 В в течение 60 сек при перемешивании раствора инертным газом и вибрирующей мешалкой. По окончании электронакопления отключались газ и перемешивание раствора, а через 5 с начиналась повторная регистрация вольтамперограммы в диапазоне от –0,70 до +0,60 В. При +0,60 В развертка потенциала прекращалась, и проводилось дорастворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора в течение 20 сек. Все операции повторялись 3 раза.

Стандартный исходный раствор иридия готовился растворением иридиевых электродов в кислотном электролите при температуре около 20 °С под действием переменного тока плотностью 20–30 А/дм² и частотой 50 Гц. Концентрация металла в исходном растворе (до 15 г/л) определялась по убыли массы предварительно взвешенных иридиевых электродов с учетом объема мерной колбы, в которую полностью помещался полученный раствор. Из этого раствора готовились для анализа иридия порции электролита объемом 10 мл, содержащие

Таблица 1

Алгоритм ИВ определения иридия на золотографитовом электроде

Наименование операции	Время, с	Потенциал, В	Газ	Мешалка
Подготовка раствора	30	0,00	Вкл.	Вкл.
Обработка электрода (катодно-анодная)	10 (цикл 1с)	1: –0,70 2: +0,60	Вкл.	Вкл.
Накопление	60	–0,70	Вкл.	Вкл.
Успокоение	5	–0,70		
Скорость развертки	80 мВ/с	0,60		
Тип развертки – ступенчатая				
Очистка электрода	20	0,60	Вкл.	Вкл.

различные концентрации иридия и разные кислоты.

Методика подготовки проб к вольтамперометрическому анализу. В три чистых кварцевых стаканчика объемом 20 см³ с помощью микропипетки вносились точно определенные порции иридиевого электролита объемом в пределах от 0,50 до 2,0 см³. Стаканчики помещались в муфельную печь, и растворы упаривались в течение 30–40 мин при температуре 160 °С. Затем в стаканчики после охлаждения добавлялся точный объем фоновое электролита, например, 10,0 см³ 0,1 н. раствора HCl для получения хлоридного электролита иридия.

Вольтамперометрическое определение иридия проводилось методом добавок и состояло из трех стадий: получение вольтамперограмм фонового раствора, анализируемого раствора и после добавки порции стандартного раствора.

Результаты исследований. Выбор типа и направления развертки потенциала. На рисунке 1 приведены для золотографитового электрода вольтамперограммы хлоридного электролита, содержащего 50 мг/дм³ иридия: кривые 1 и 3 – после катодного накопления иридия на электроде в низших степенях окисления в течение 60 с при потенциале –0,7 В; кривые 2 и 4 – без накопления. Кривые 1 и 2 регистрировались при развертке потенциала из катодной в анодную область: от –0,7 до +0,6 В, кривые 3 и 4 – наоборот, при развертке потенциала из анодной в катодную область: от +0,6 до –0,7 В.

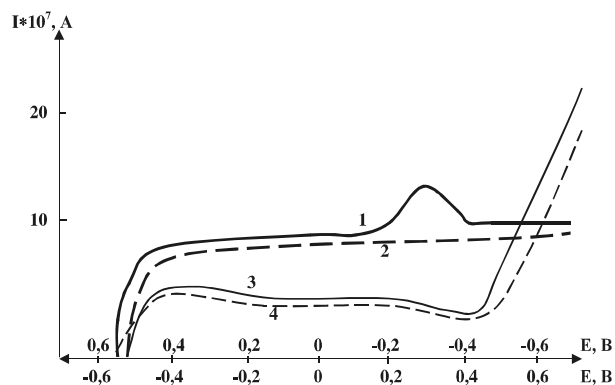


Рис. 1. Вольтамперограммы хлоридного электролита, содержащего 50 мг/дм³ иридия, для золотографитового электрода.

1 и 2 – развертка потенциала из катодной в анодную область: от –0,7 до +0,6 В;
3 и 4 – развертка потенциала из анодной в катодную область: от +0,6 до –0,7 В;
1 и 3 – катодное накопление иридия в низших степенях окисления: 60 с, –0,7 В;
2 и 4 – без предварительного катодного накопления иридия

Из рисунка 1 видно, что на кривой 1 наблюдался четко выраженный пик в области потенциала +0,30 В (относительно ХСЭ), что соответствует окислению адсорбированных при накоплении на графитовом электроде комплексов иридия в низших степенях валентности, по-видимому, по реакции: Ir (III) → Ir (IV). В остальных случаях (кривые 2, 3, 4) пиков тока для иридия не наблюдалось ни с накоплением, ни без накопления. Отсюда был сделан вывод, что определение иридия в его электролитах возможно методом инверсионной вольтамперометрии с разверткой потенциала в анодную область.

Выбор и подготовка индикаторных электродов. Использование для инверсионной вольтамперометрии иридия стеклоуглеродного, графитового и золотографитового электродов показало, что стеклоуглеродный электрод не пригоден, так как заметных пиков тока в этом случае не наблюдалось. Для ИВ определения иридия подходящими являются графитовый и золотографитовый электроды. Графитовый торцовый электрод изготавливался из пропитанного различными веществами графитового стержня с диаметром рабочей поверхности 3 мм. Золотографитовый электрод представляет собой графитовый торцовый электрод с нанесенной на него электроосаждением пленкой золота. После приготовления нового электрода или при сомнении в хорошем качестве золотой пленки рекомендуется проверить работу электрода по контрольным пробам иридия.

Выбор фонового электролита (аниона). На рисунке 2 показано влияние вида аниона кислоты в электролите, содержащем иридия 50 мг/дм³, на величину анодного пика окисления ионов иридия на графитовом электроде. При этом более высокая чувствительность сигнала была обнаружена в 0,1 н. растворе HCl, т.е. в хлоридном электролите. В дальнейшем определение иридия преимущественно проводилось на фоне хлоридного электролита.

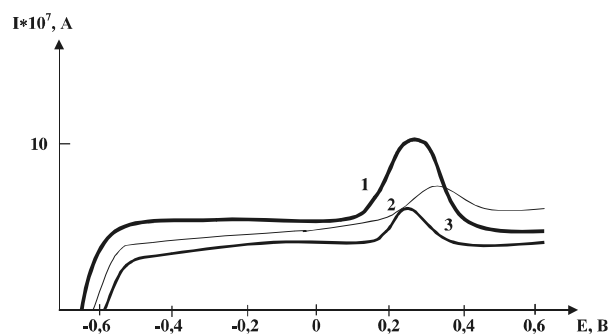


Рис. 2. Вольтамперограммы хлоридного (1), сульфатного (2) и сульфаматного (3) электролитов, содержащих 50 мг/дм³ иридия для графитового электрода

Влияние концентрации соединений иридия на величину аналитического сигнала. Для определения возможностей анализа иридия получались полярограммы растворов иридия с разной концентрацией. Зависимость величины тока от концентрации приведена на рисунке 3. Она показывает линейную зависимость величины тока окисления иридия от его исходной концентрации в электролите в пределах 10–100 мкг/мл.

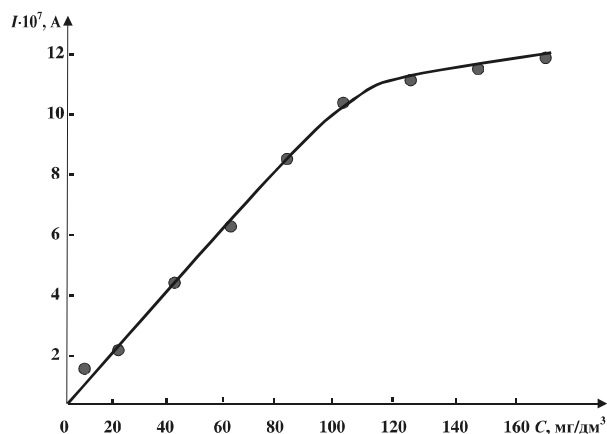


Рис. 3. Влияние концентрации иридия на величину анодного тока

Анализ проб иридиевого электролита. В три чистых стаканчика, подготовленных для измерения, помещались анализируемые порции пробы электролита иридия объемом 0,50 см³ и обрабатывались согласно методике подготовки проб к вольтамперометрическому анализу, приведенной выше. В стаканчики с полученными растворами опускались индикаторный электрод, электрод сравнения и вспомогательный электрод и помещались в ячейки комплекса. Включался газ и пропускался через испытуемый раствор в течение 30 сек.

Для оценки значений остаточного тока через 30 сек газ отключался и фиксировалась

вольтамперограмма без электронакопления в диапазоне потенциалов от –0,70 до +0,60 В. Затем проводилось катодное накопление низших соединений иридия из электролита на золотографитовом электроде при потенциале –0,70 В в течение 60 сек при перемешивании раствора инертным газом и вибрирующей мешалкой. По окончании электронакопления отключались газ и перемешивание раствора, и через 5 с начиналась регистрация вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от –0,70 до +0,60 В (см. табл. 1). Наконец, в стаканчики с анализируемым раствором с помощью дозатора вносилась добавка стандартного раствора иридия с концентрацией 0,100 г/дм³ в объеме не более 0,20 см³ и снова получались вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от –0,70 до +0,60 В. Для пробы 1 пример вольтамперограммы приведен на рисунке 4.

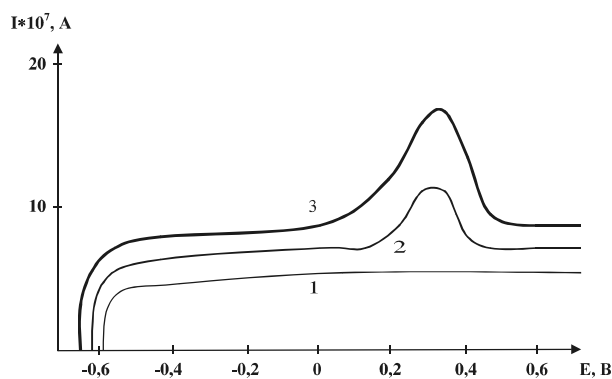


Рис. 4. Вольтамперограммы порции пробы 1, полученные без катодного накопления (1), после катодного накопления низших соединений иридия на золотографитовом электроде при потенциале –0,70 В в течение 60 с (2), после добавки стандартного раствора иридия с концентрацией 0,100 г/дм³ (3)

Таблица 2

Результаты анализа иридия в иридиевом электролите

Номер пробы	Концентрация иридия, г/дм ³	Среднее значение, г/дм ³	Отклонение от среднего, г/дм ³	Стандартное отклонение, г/дм ³	Доверительный интервал, г/дм ³	Результат анализа, г/дм ³	Относительная погрешность анализа, %
1	1,57	1,54	0,03	0,03	0,07	1,54±0,07	2
	1,52		0,02				
	1,53		0,01				
2	1,18	1,16	0,02	0,02	0,05	1,16±0,05	2
	1,15		0,01				
	1,14		0,02				
3	0,75	0,73	0,02	0,02	0,05	0,73±0,05	3
	0,74		0,01				
	0,71		0,02				

Расчет концентрации иридия проводился, учитывая метод добавок, с помощью ПК, встроенного в комплекс СТА, с использованием следующей формулы:

$$C = (I_1 \cdot C_a \cdot V_a) / (I_2 - I_1) \cdot V_{\text{пробы}},$$

где C – концентрация иридия в анализируемой пробе (мг/дм³); I_1 и I_2 – максимальный анодный ток окисления иридия в анализируемой пробе без добавки и с добавкой (А); C_a – концентрация добавляемого стандартного раствора иридия (мг/дм³); V_a – объем добавки иридия (см³); $V_{\text{пробы}}$ – объем порции пробы (см³).

Результаты анализа концентрации иридия в трех пробах разных электролитов и случайные погрешности результатов анализа, опре-

деленные по стандартной методике, приведены в таблице 2

Проведенные исследования показали возможность определения иридия в электролитах методом инверсионной вольтамперометрии: накопление его соединений в низших степенях валентности в процессе катодной поляризации на золотографитовом электроде и последующее анодное окисление этих соединений при развертке потенциала в анодную область в диапазоне от $-0,70$ до $+0,60$ В.

При использовании в качестве фонового хлоридного электролита и золотографитового электрода относительная погрешность определения содержания иридия после обработки порций проб электролита и доведения в них концентрации иридия до $10...100$ мг/дм³ соответствует $2-3\%$.

Литература

1. Грушина Н.В., Сапрыкина Т.И. Электроосаждение иридия // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65. №11.
2. Захаров В.А., Сонгина О.А., Айтхожаева Т.А. Определение иридия (III) амперометрическим тит-

рованием некоторыми окислителями // Журнал аналитической химии. 1977. №9.

3. Шифрис Б.С., Колпакова Н.А. Вольтамперометрическое определение иридия в платиновых концентрациях // Журнал аналитической химии. 1986. №3.