

ложка электрода наиболее подходящий материал для химической модификации тозилатной соли арилдиазония с фенильным радикалом (время выдерживания электрода в растворе модификатора 21 секунда) для катодных и анодных токов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Таким образом, нами предложен подход к

созданию новых органо-модифицированных углеродсодержащих электродов с заданными электрохимическими свойствами данной системы и позволит провести оценку их применимости при определении широкого спектра элементов.

Список литературы

1. В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Фам Кам Ньунг, Хо Ши Линь. Исследование вольтамперометрического поведения иода и селена на новых органо-модифицированных электродах. разработка методики их определения. Журнал аналитической химии, 2013.– Т.68.– №10.– С.991–994.
2. Richard L. McCreery. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. Chem. Rev., 2008.– 108.– 2646–2687.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ БИНАРНОГО ОСАДКА СВИНЕЦ-РОДИЙ

Ю.А. Оськина

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iuoskina@mail.ru

В электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Модификаторы не только повышают чувствительность определения элемента методом инверсионной вольтамперометрии, но и позволяют получать аналитический сигнал, когда электроокисление определяемого элемента не происходит в рабочей области потенциалов ГЭ.

К таким «неопределяемым» методом инверсионной вольтамперометрии элементам относится родий. Процессы электроокисления осадков родия протекают при потенциалах больше 1 В и перекрывается процесс выделения кислорода из воды. Образование бинарного осадка благородного и неблагородного компонентов приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности графитового электрода. Селективное электроокисление неблагородного компонента из этих структур формирует аналитический сигнал, ток которого зависит от ионов родия (III) в растворе.

Целью данной работы было исследовать процесс электроокисления бинарного электролитического осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода и оценить фазовую природу наблюдаемых анодных пиков на вольтамперных кривых.

Все исследования проводили с использо-

ванием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Во всех измерениях использовали трехэлектродную ячейку. Индикаторным электродом служил импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления графитовый электрод (ГЭ), электродом сравнения и вспомогательным электродом – хлорид-серебряный (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором КСl.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось из растворов 1 М HCl, содержащих ионы свинца (II) и родия (III). Рабочие растворы свинца (II) и родия (III) готовили разбавлением стандартных растворов фирмы Merck 1 М HCl. Использовали реактивы марок хч или осч. Дзарирование растворов не проводили. Все измерения проводили при н.у.

В работе представлены результаты исследования процесса электроосаждения системы свинец-родий на поверхности графитового электрода из солянокислых растворов. Совместное электроокисление такой бинарной системы приводит к появлению дополнительных анодных пиков на вольтамперных кривой, более положительных, чем пик электроокисления свинца в чистой фазе. Методом инверсионной вольтам-

перометрии установлено образование новых устойчивых фазовых структур на поверхности электрода – интерметаллических соединений свинца с родием. Выявлено, что происходит селективное электроокисление свинца, как более электроотрицательного компонента, из интерметаллических соединений. Согласно фазовой диаграмме, свинец с родием образуют пять интерметаллических соединений состава Pb_4Rh , Pb_2Rh , Pb_5Rh_4 , $PbRh$, Pb_2Rh_3 , что соответствует мольным долям свинца 0,80; 0,67; 0,56; 0,50; 0,40. Для оценки состава интерметаллических соединений на поверхности электрода разработан новый расчетный метод, основанный на оценке смещения равновесного потенциала пика свинца при электроокислении его из интерметаллических соединений с родием. Изменение энергии при образовании сплава свинец-родий оценено по модели «парного взаимодействия». Установлено, что пик при потенциале минус

0,42 В обусловлен селективным электроокислением свинца из интерметаллического соединения состава Pb_4Rh , а пик при потенциале минус 0,30 – из интерметаллического соединения состава $PbRh$. Таким образом, расчетное значение наблюдаемых потенциалов анодных пиков селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_4Rh и $PbRh$ близко экспериментально наблюдаемым значениям. Кроме того, выявлена пропорциональная зависимость увеличения дополнительных пиков от концентрации ионов родия (III) в растворе.

Оценка реальной поверхности электрода проводилась кулонометрически и с использованием метода хроноамперометрии. Для определения размеров наночастиц бинарного электролитического сплава свинец-родий на поверхности графитового электрода использовался метод растровой электронной микроскопии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЛУТАТИОНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Э.А. Пашковская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpi@tpi.ru*

Восстановленной (GSH) глутатион является внутриклеточным антиоксидантом, играя роль «ловушки» свободных радикалов кислорода. Нарушение гомеостаза GSH свидетельствует о системных нарушениях работы печени, а также о её различных патологиях. Т.о. справедливо предполагать наличие нарушений в работе организма по уровню глутатиона в биологических жидкостях.

Впервые в работе исследовалось электрохимическое поведение GSH в растворе с сульфитом натрия на золотоуглеродсодержащем электроде (ЗУСЭ).

Подготовительным этапом работы являлась модификация углеродсодержащего композитного электрода (УКЭ) золотом путем электролиза из раствора $HAuCl_4$ (1000 мг/дм³) при следующих условиях: $W=5$ [мВ/с], диапазон развертки от $-0,1$ до $-0,2$ В (время электролиза 60 с) [1], [2]. Далее электроды подвергались очистке путем циклизации в растворе $0,5$ М H_2SO_4 в диапазоне потенциалов от $-1,5$ В до $+1,5$ В методом

вольтамперометрии до получения воспроизводимых циклических вольтамперограмм (ЦВА) [3]. Электродом сравнения и вспомогательным электродом были выбраны хлоридсеребряные электроды.

Фоновым электролитом служил боратный буферный раствор с $pH=9,18$. Подавление кислорода в модельных растворах производилась путем введения свежеприготовленного пересыщенного раствором сульфита натрия Na_2SO_3 $0,04$ М [4]. Определение количества GSH в модельных растворах производилось методом катодной вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе Та-Lab (ООО «Томьаналит»).

При выборе области детектирования GSH были проанализированы ЦВА в диапазоне потенциалов от $-1,2$ до $+1,4$ В, показавшие пик окисления GSH в анодной области при потенциале $+0,8$ В, накладывающийся на пик окисления золота. Для дальнейших исследований была выбрана катодная область от 0 до $-1,25$ В. Было вы-