

Секция 3 | Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Н.А. Колпакова

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

Решение прикладных задач по определению платиновых металлов, золота и серебра методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) стало возможным после решения вопросов, связанных с изучением механизма электроконцентрирования и электроокисления осадков платиновых металлов, серебра и золота на поверхности графитовых электродов (ГЭ). Для увеличения чувствительности определения элементов в последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Он может просто увеличивать общую поверхность электрода, может оказывать влияние на скорость переноса электрона, может адсорбировать определяемую примесь, способствуя образованию адсорбционных пиков. Часто электроосаждение бинарного осадка (модификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях в методе ИВ. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

В процессе исследований электроокисления бинарных сплавов установлено, что характер

вольтамперной кривой при электроокислении бинарного электрохимического осадка зависит от фазовой структуры осадка, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно.

В работе предложен термодинамический подход для описания процессов селективного электроокисления компонента из твердого раствора или интерметаллического соединения (ИМС), формируемого на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза.

Исследование процессов электроосаждения и электроокисления осадков металлов на поверхность ГЭ проводилось с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Для определения размеров наночастиц на поверхности электрода использовался метод растровой электронной микроскопии. Оценка состава ИМС или твердого раствора на поверхности электрода проводилась по термодинамическим моделям смещения равновесного потенциала электроотрицательного элемента сплава как функции энергии связи между атомами и составом ИМС в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{cm} = 0$):

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm},$$

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_p^{cm} – равновесный потенциал этого компонента в сплаве; ΔH_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов сплава; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Интегральная те-

плота смешения компонентов при образовании электрохимического сплава на поверхности ГЭ рассчитывалась на основе модели парных взаимодействий.

В работе проведены исследования по электроокислению бинарных электролитических осадков: Fe–As, Au–As, Pd–Au, Pt–Hg, Pt–Bi, Pt–In, Rh–Bi, Rh–Hg, Rh–Pb и др. В системе Fe–As образование на поверхности электрода твердых растворов или ИМС не влияет на потенциал пика электроокисления мышьяка, но значительно увеличивает ток электроокисления мышьяка. В системе Pd–Au наблюдаются вольтамперные кривые селективного электроокисления палла-

дия из твердого раствора с золотом, что мешает ИВ-определению палладия.

Электролитические осадки платина – металл и родий-металл представляют собой фазовые структуры с интерметаллическими соединениями. Электроокисление платины и родия не происходит в рабочей области потенциалов ГЭ. Разработана методика определения этих элементов по пикам селективного электроокисления электроотрицательного компонента из ИМС с родием или платиной. Полученные данные использованы для теоретического обоснования выбора модификатора при определении элементов методом ИВ с использованием различных типов углеродсодержащих электродов.

ВОЗМОЖНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИОНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЭ

А.Ж. Ауелбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gracio888@mail.ru*

Аминокислоты, являясь главным строительным материалом любого живого организма, входят в состав большей части продуктов питания, а также используются в качестве кормовых добавок. Последнее время изучению аминокислот уделяется большое значение. Все эти исследования позволяют глубже понять их применение и использование в жизни человека.

Одной из важнейших аминокислот является метионин (2-амино-4-(метилтио)-бутановая кислота). Это незаменимая аминокислота, служит в организме донором метильных групп (в составе S-аденозил-метионина) при биосинтезе холина, адреналина, а также источником серы при биосинтезе цистеина.

Для анализа различных объектов на содержание метионина применяются различные методы: хроматографические [1–2], оптические [3]. Разработаны методики, основанные на фотоколориметрическом определении продуктов взаимодействия аминокислот с нингидрином при длинах волн 440–490 и 570 нм. При этом для разделения и идентификации α -аминокислот используют дорогостоящие аминокислотные анализаторы, которые практически недоступны для большинства лабораторий. Однако, продукты реакции α -аминокислот с нингидрином характе-

ризуются невысокой стабильностью оптической плотности во времени. Электрохимические методы также используются для определения данной аминокислоты. Применяются: капиллярный электрофорез [4], амперометрия [5], вольтамперометрия с использованием различных типов модификаторов [6].

Нами была поставлена цель получения аналитических сигналов метионина с использованием нового типа модификаторов – солей арендиазония. Регистрацию вольтамперограмм проводили в трехэлектродной системе измерения, в качестве рабочего применяли модифицированный графитовый электрод. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М калия хлоридом. Вольтамперограммы регистрировались при анодной линейной развертке потенциала в дифференциальном режиме со скоростью 20 мВ/с.

Впервые нами получены аналитические сигналы метионина с использованием данного типа модифицированных электродов на буферном растворе Бриттона-Робинсона с различным рН. Отмечено, что при увеличении рН фонового раствора, потенциал определяемого вещества смещается в сторону отрицательных значений,