

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 04.06.01 Химические науки / 02.00.02 Аналитическая химия
Школа Инженерная школа природных ресурсов
Отделение химической инженерии

Научно-квалификационная работа

Тема
Определение родия методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированном свинцом графитовом электроде

УДК 546.97
543.552

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A4-16	Оськина Юлия Александровна		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Филимонов Виктор Дмитриевич	Д.х.н		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Короткова Елена Ивановна	Д.х.н.		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Колпакова Нина Александровна	Д.х.н		

Томск – 2018 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ) [1-8]. 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 [9-10].

К таким «неопределяемым» методом ИВ элементам относится родий. Процессы электроокисления осадков родия протекают при потенциалах больше плюс 1 В и перекрываются процессом электроокисления кислорода. Электроконцентрирование родия (III) на графитовом электроде, модифицированном неблагородным металлом, приводит к образованию на поверхности электрода новых фазовых структур [11-15]. Селективное электроокисление неблагородного компонента из этих структур формирует аналитический сигнал, ток которого зависит как от концентрации ионов родия (III), так и от концентрации модификатора.

Оценить природу дополнительных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении бинарных осадков, достаточно сложно. Бинарные электролитические осадки представляют собой наноструктуры, изучение фазового состава которых известными рентгеноструктурными методами невозможно из-за малого количества осадка. Известны расчетные методики оценки смещения равновесного потенциала металла в сплаве по сравнению с равновесным потенциалом чистого металла [16]. Парциальную теплоту смешения компонентов обычно рассчитывают термодинамически. Парциальную энтропию принимают равной нулю в рамках приближения теории регулярных или субрегулярных растворов [17].

В данной работе представлены вольтамперные кривые процесса электроокисления бинарного электролитического осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода в солянокислых растворах. При

электроокислении бинарной системы родий-свинец на вольтамперных кривых, кроме пика электроокисления свинца с поверхности графитового электрода, наблюдаются дополнительные анодных пики, при более электроположительных потенциалах. Нами высказано предположение об образовании интерметаллических соединений свинца с родием в процессе электроосаждения бинарного сплава. Селективное электроокисление свинца из каждого ИМС должно приводить к появлению на вольтамперной кривой своего пика электроокисления. Согласно фазовой диаграмме, свинец с родием образуют пять интерметаллических соединений. Для оценки состава интерметаллических соединений, из которых происходит селективное электроокисление свинца, разработан расчетный метод, основанный на оценке смещения равновесного потенциала свинца при электроокислении его из интерметаллических соединений с родием.

Термодинамическими расчетами установлено, что на вольтамперной кривой наблюдаются пики селективного электроокисления свинца из различных ИМС с родием. Показано, что в качестве аналитического сигнала для инверсионно-вольтамперометрического определения ионов родия (III) можно использовать пик селективного электроокисления свинца из ИМС с родием. Ток этого пика пропорционален содержанию ионов родия (III) в растворе.

Список используемой литературы

1. Bollella P., Fusco G., Tortolini C., Sanzò G., Favero G., Gorton L., Antiochia R. Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection. A review // *Biosens Bioelectron.* — 2017. — Vol.89 — p. 152—166.
2. Akanda M.R., Sohail M., Aziz M.A., Kawde A.N. Recent Advances in Nanomaterial-Modified Pencil Graphite Electrodes for Electroanalysis. A review // *Electroanalysis.* — 2016. — Vol.28. — №3. — p. 408—424.
3. Brownson D.A.C., Foster C.W., Banks C.E. The electrochemical performance of graphenemodified electrodes: An analytical perspective // *Analyst.* — 2012. — Vol.137. — p.1815—1823.
4. Stozhko N.Yu., Kozitsina A.N., Chiavarini S., Cremisini C., Ubaldi C. Determination of trace metals and pesticides in must during fermentation in A vinification process. A review // *Ital J Food Sci.* — 2007. — Vol.19. — №1. — p. 25-38.
5. Shen H., Mark J.E., Seliskar C.J., Mark Jr. H.B., Heineman W.R. Stripping voltammetry of copper and lead using gold electrodes modified with self-assembled monolayers // *J. Solid State Electrochem.* — 1997. — Vol.1 — p.241—247.
6. Salmanipour A, Taher M.A. An electrochemical sensor for stripping analysis of Pb(II) based on multiwalled carbon nanotube functionalized with 5-Br-PADAP // *J Solid State Electrochem.* — 2011. — Vol15. — p.2695—2702.
7. Intarakamhang S, Schuhmann W, Schulte A Robotic heavy metal anodic stripping voltammetry: ease and efficacy for trace lead and cadmium electroanalysis // *J Solid State Electrochem.* — 2013. — Vol.17. — p.1535—1542.
8. Streltsov E.A. Electrochemical deposition of thin films and nanostructures of semiconductor metal chalcogenides // *Bull Belarusian State Uni.* — 2011. — Vol.3. — №2. — p.15—19.
9. Silwana B, Van der Horst C, Iwuoha E, Somerset V. Screen-printed carbon electrodes modified with a bismuth film for stripping voltammetric analysis of platinum group metals in environmental samples // *Electrochim Acta* — 2014. — Vol.128. — p.119—127.
10. Van Der Horst C, Silwana B, Iwuoha E, Somerset V. Bismuth-silver bimetallic nanosensor application for the voltammetric analysis of dust and soil samples // *J Electroanal Chem* — 2015. — Vol.752. — p.1—11.
11. Kolpakova N.A., Borisova N.V., Nevostruev V.A. Nature of a positive anodic peak in the stripping voltammogram of binary platinum-metal systems // *J Anal Chem* — 2001. — Vol.56. — №8. — p.744—747.
12. Marchakov I.K. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys // *Prot Met* — 2002. — Vol.38. — №2. — p.118—123.

13. Zartsyn I.D., Vednskij A.V., Marshakov I.K. On transformation of a noble component of a selectively dissolving homogeneous alloy in active state // *Zashch Met* — 1991. — Vol.1. — p.3—12.
14. Gamburg Y.D. Development of the electrocrystallization theory // *Russ J Electrochem* — 2016. — Vol.52. — №9. — p.832—846.
15. Wagner C. *Thermodynamics of alloys*. Addison-Wesley Press, Mass, 1952.
16. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М.: «Янус-К», 1997. — 384 с.
17. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. — Алма-Ата, “Наука” КазССР, 1977. — 343 с.