

ВОЗМОЖНОСТЬ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

А.О. Гусар

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

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

Поиск новых электродных материалов и модификаторов электродной поверхности в методе вольтамперометрии, расширяют возможности данного метода при определении как неорганических, так и органических веществ, позволяя повысить чувствительность метода. Невзирая на широкий спектр органических модификаторов, применяемых для модификации твердых электродов, наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются соли арилдиазония $ArN_2^+JO_3^-$ [1], которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода.

Поверхностная модификация путем де-диазонирования солей арилдиазония (электрохимически, фотохимически или химически) была предметом устойчивого интереса в течение последних 25 лет. Впервые применение ароматических солей диазония как реагентов для модификации поверхностей зародилось с работы Delamar [2].

Новизна данной работы обусловлена тем, что разработка новых органо-модифицированных твердых углеродсодержащих электродов, модифицированных йодатными солями арилдиазония химическим способом, позволяет определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах тозилатных солей арилдиазония ($[COONC_6H_4N_2]OJ_3$, $[CNC_6H_4N_2]OJ_3$, $[C_{16}H_{33}C_6H_4N_2]OJ_3$). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлорид-серебряные электроды. Рабочими

концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 20, 30, 60 мг/дм³. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей $Fe(CN)_6^{3-/4}$ 0,25 М (фон 0,5 М KCl). Время выдерживания при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2, 5, 10, 30, 60, 300 секунд.

В ходе исследования (рис. 2), установлено, что токи окисления и восстановления $Fe(CN)_6^{3-/4}$ максимальны для $[COONC_6H_4N_2]OJ_3$ модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течении 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (ΔI 230 %).

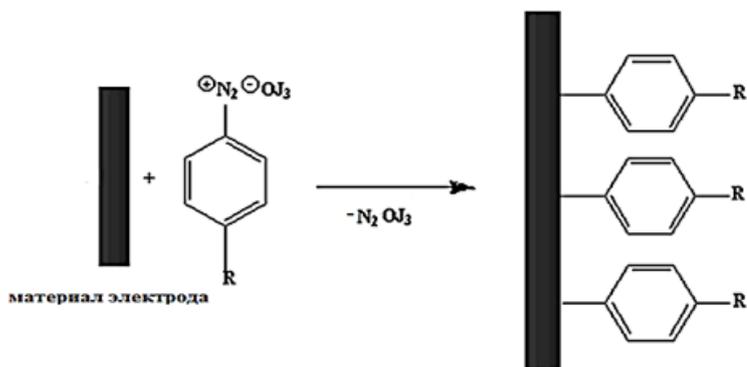


Рис. 1. Схема модификации поверхности электрода

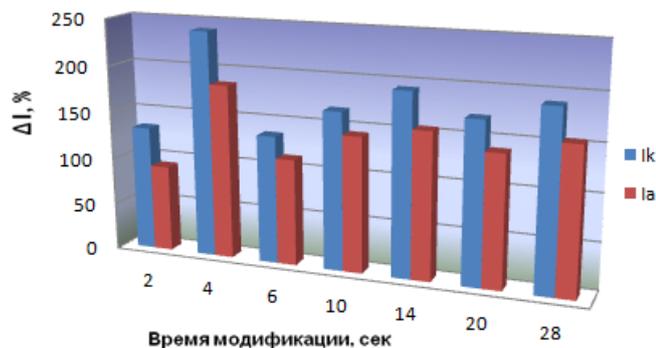


Рис. 2. Модификация стеклографитового электрода $[COONC_6H_4N_2]OJ_3$ концентрация 10 мг/л

Список литературы

1. F. Berger *et al* // *Electrochimica Acta*, 2008.— V.53.— P.2852–2861.
2. Delamar M., Hitmi R. and other. *Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992.— V.114.— P.5883–5884.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt(IV), Pd(II) И Ag(I) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Е.В. Дуба

Научный руководитель – к.х.н, доцент О.Н. Кононова

Сибирский Федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения
660041 Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, eduba@yandex.ru

В настоящее время актуальной проблемой является извлечение ионов платиновых металлов и сопутствующих им ионов из хлоридных растворов с помощью различных сорбентов. Так как эти элементы являются компонентами растворов металлургических предприятий, либо растворов переработки вторичного сырья (отработанных автокатализаторов и катализаторов химического производства) [1], при вскрытии руд и переводе этих элементов в раствор, как один из благородных металлов, им сопутствует серебро. Поэтому изучение процессов ионообменной сорбции исследуемых компонентов в динамическом режиме представляет практический интерес.

Целью данной работы является исследование процессов сорбционного концентрирования ионов платины (IV), палладия (II) и серебра (I) при совместном присутствии из солянокислых растворов на ряде макропористых анионитов. Объектами исследования были выбраны сорбенты марки Purolite (сильно- и слабоосновные, комплексообразующие).

Сорбционное концентрирование проводили из растворов с концентрациями по иону платины и палладия 0,25 ммоль/л и серебра 0,95 ммоль/л соответственно. Концентрации HCl в контактирующих растворах составили 2 и 4 моль/л. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным. Сорбцию и десорбцию проводили в хроматографических колонках диаметром 1,0 см. Раствор пропускали через сорбент с высотой слоя 1,5 см со скоростью 1 мл/мин. Определение содержания благородных металлов в растворах после сорбции осуществляли спектрофотометрическим

методом [2, 3].

В данной работе исследована динамика сорбции и десорбции в следующих системах: Pt(IV)–Pd(II), Pt(IV)–Ag(I), Pd(II)–Ag(I). Анализ результатов по сорбционному концентрированию хлоридных комплексов исследуемых компонентов при совместном присутствии в динамических условиях выявил более высокую степень их извлечения (70–100%) на анионитах Purolite S985, Purolite A500, Purolite A300, Purolite A110, Purogold A193 и Purogold S992. Изменение кислотности контактирующего раствора практически не влияет на сорбцию хлоридных комплексов благородных металлов.

Установлено, что извлечение Pt(IV) в присутствии Pd(II) достигает ~70%, а извлечение Pd(II) в присутствии Pt(IV) – около 78%. Хлоридные комплексы Pt(IV) в присутствии Ag(I) извлекаются практически полностью. При совместном присутствии серебра (I) и платины (IV) хлоридные комплексы первого извлекаются на уровне ошибки эксперимента. Нами выявлено, что исследуемые сорбенты более селективны в данных системах к хлоридным комплексам платины. Это дает возможность разделить Pt(IV) и Ag(I) на стадии сорбции. В системе Pd(II)–Ag(I) степень извлечения Pd(II) составляет ~95%, Ag(I) – практически 100%. Наибольшей сорбционной способностью ко всем извлекаемым ионам в изучаемых условиях обладают аниониты Purolite S985 (комплексообразующего типа) и A500 (сильноосновный).

Далее было проведено элюирование сорбированных в исследуемых системах хлоридных комплексов благородных металлов. В качестве десорбентов были выбраны 1 М раствор тиомочевина в 2,0 М HCl (для элюирования платины