



инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201 в таблетках КВг. ЯМР¹H-спектры получены на спектрометре Varian 400 при температуре 25°C (рабочая частота 400 МГц, растворитель CDC1₃). Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Список литературы

1. Cytotoxic analogues of 2,6-bis(arylidene)cyclohexanones / J.R. Dimmock, M.P. Padmanilayam, G.A. Zello et al. // Eur. J. Med. Chem. 2003. V.38, №2. P.169–177.
2. Синтез и антимикробная активность некоторых (нитро)-фурфурилиденсодержащих гексагидроиндазолов / А.Г. Голиков, С.В. Райкова, А.А. Бугаев и др. // Хим.-фарм. журн. 2005. Т.39, №2. С.22–24.
3. Антибактериальная активность арилиден(гет)арилиденцикланонов и гексагидроиндазолов на их основе / А.А. Бугаев, С.В. Райкова, А.Г. Голиков и др. // Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов / под ред. проф. А.П. Кривенько. Саратов, 2004. С.79–83.
4. Chebanov V.A., Desenko S.M., Gurley T.W. Azaheterocycles Based on α,β -Unsaturated Carbonyls // Springer Verlag Berlin Heidelberg. 2008. P.210.
5. Бугаев А.А., Фомина Ю.А., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Регионаправленность азациклизации несимметричных α,β -циклогексадиенонов с гидразинами // Тез. докл. IX науч. шк.-конф. по органической химии / ИОХ РАН. М., 2006. С.377.
6. Бугаев А.А., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Синтез замещённых гексагидроиндазолов // ХГС. 2005. №7. С.986–990.

7. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. Химия кросс-сопряженных диенонов и их производных // Успехи химии. 2008. Т.77, №8. С.707–727.

8. Abd-Alla M. A., Ismail M. T., El-Khawaga A. M. Studies on Substituted Diarilidencycloheptanones // Revue Roumaine de Chimie. 1985. Vol.30, №4. P.343–347.

9. Islam A.M., Khalaf A.A. Chemistry of Arylidene Derivatives: Part 1 – Some Displacement Reaction of Di- & Tetrabromides of Substituted Dibenzylidencyclohexanones // Indian J. Chem. 1969. Vol.7. P.546–549.

10. Фомина Ю.А., Андреев И.Е., Кривенько А.П. Бромирование сопряжённых циклогексадиенонов // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых учёных: сб. материалов Междунар. конф. Астрахань, 2006. С. 106–107.

11. Андреев И.Е., Фомина Ю.А. Бромирование дилиденциклогексанонов. Синтез ди- и тетрабромидов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XX Рос. молодежн. науч. конф. Екатеринбург, 2009. С.130–132.

12. Кривенько А.П., Фомина Ю.А., Варшоломидзе И.Э. Спектральные характеристики диеноновых производных циклогексана, гексагидроиндазолов и триазолинонов // Определение строения карбо- и гетероциклических соединений спектральными методами. Саратов, 2010. С.190–234.

13. Варшоломидзе И.Э., Голиков А.Г., Кривенько А.П. Первый пример взаимодействия несимметричных диеноновых производных циклогексана с 3-амино-1,2,4-триазолом. Образование изомерных октагидротриазолинонов // ХГС. 2009. №8. С.1269–1271.

УДК 543.257.1:[546.817+661.185.1]

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И СВИНЦА

В.А. Бурахта, С.С. Сатаева*

Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет, Уральск

E-mail: vburakhta@mail.ru

* Западно-Казахстанский аграрно-технический университет, Уральск

E-mail: sataeva_safura@mail.ru

В настоящей работе предложены способы электрохимического модифицирования поверхности полупроводникового электрода на основе арсенида галлия (GaAs). Исследованы поведения немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах солей меди и свинца и определены их электроаналитические характеристики (интервалы линейности электродных функций, угловые коэффициенты, время отклика, воспроизводимость). Установлена возможность использования электродов из GaAs для потенциометрического титрования ионов Cu²⁺ и Pb²⁺ растворами комплексона III и сульфида натрия соответственно. Показано, что модифицированные GaAs-электроды обладают улучшенными электроаналитическими характеристиками в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Ключевые слова: полупроводниковый электрод, арсенид галлия, прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование, медь, свинец.

Modified Semiconduction Electrodes Based on Gallium Arsenide in Potentiometric Titration

V.A. Burahta, S.S. Sataeva

Ways of electrochemical's modification surface semiconducting electrode based on gallium arsenide (GaAs) was proposed in this work. Behavior of unmodified and modified GaAs was investigated characterization was identified (steepness of electrode function, working interval, response's time, reproducibility). Possibility of using





electrodes from GaAs for potentiometric titration of ions Cu^{2+} и Pb^{2+} was set. Modified GaAs-electrodes has improved electroanalytical characterizations in variants direct and potentiometric titration was shown.

Key words: semiconductor electrode, direct potentiometry, potentiometric titration, copper, lead.

Модифицированные электроды в последнее время находят все более широкое применение в электроаналитической практике. Под модифицированными электродами следует понимать «химические сенсоры, первоначальная функция которых целенаправленно изменена каким-либо физическим, физико-химическим или электрохимическим воздействием» [1]. Модифицирование электродной поверхности обеспечивает прочную связь электродноактивного соединения с поверхностью и осуществление с высокой скоростью обмена электронами между подложкой и субстратом в объеме раствора или на поверхности электрода.

Способы целенаправленного модифицирования поверхности ионселективных (ИСЭ), металлических и полупроводниковых электродов и их использование в потенциометрическом анализе обсуждаются авторами многих научных трудов.

Так, авторами монографии [2] установлена возможность модифицирования поверхности ПАВ-сенсоров поливинилхлоридными молекулярными ситами с различным диаметром пор. При этом коэффициенты потенциометрической селективности для модифицированных электродов уменьшаются на 3–4 порядка, что свидетельствует о возможности раздельного определения ПАВ.

Предложено модифицирование поверхности халькогенидных электродов путем химического, электрохимического или механического изменения ее свойств [3]. Установлено, что для халькогенидных сенсоров изменение функции в растворах мешающих катионов металлов связано с протеканием твердофазных реакций, приводящих к образованию в электродноактивном слое более труднорастворимых соединений. При выдерживании мембран из сульфида серебра в растворах хлорида ртути (II) они приобретают ртутную и хлоридную функции.

Исследованы химически модифицированные полупроводниковые электроды с мемб-

ранами из элементов IV группы: кремния, германия, стеклоуглерода, карбида кремния растворами диэтилдитиокарбамата натрия и сульфата меди с целью придания им устойчивой функции к диэтилтиокарбамат-ионам [4]. Образованию диэтилдитиокарбамата меди на поверхности полупроводниковых электродов способствуют сорбционные свойства элементов. Установлено, что поведение электродов определяется сорбционными свойствами поверхности; для них предложен термин «дитиокарбаматчувствительные электроды адсорбционного типа».

Разработаны и изучены полупроводниковые электроды на основе арсенида галлия (GaAs) и показана возможность их использования в качестве индикаторного в различных вариантах потенциометрического титрования [5]. Предложенное модифицирование полупроводниковой поверхности электрода из GaAs механическим и химическим способами позволило расширить интервал линейности электродных функций, сократить время отклика, улучшить воспроизводимость. Поэтому перспективным являлось дальнейшее изучение модифицирования поверхности GaAs-электрода электрохимическим способом и расширение области его применения, в частности для потенциометрического титрования.

В настоящей работе исследованы способы модифицирования полупроводникового электрода из GaAs электрохимическим способом. Модификацию электродов проводили методом электрохимической обработки поверхности в 0.1 М растворах Na_2S , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в течение 5 мин, в режиме $U = 20\text{--}25$ В, $I = 0.05$ А, с использованием выпрямителя ВУП-2М. При этом исследуемый электрод служил анодом, в качестве катода был использован угольный электрод.

С целью определения электроаналитических характеристик немодифицированных и модифицированных электродов на основе арсенида галлия (крутизна электродной функции, интервал линейности функции, время отклика, воспроизводимость) было изучено их поведение в растворах солей меди и свинца на фоне нитрата калия. Проведено сравнение электрохимических свойств электродов на основе арсенида галлия и медь-, сви-



нецелективных электродов (CuСЭ, PbСЭ) с мембранами из $\text{Ag}_2\text{S-CuS}$, $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$ соответственно.

Материалы и методы

Работу выполняли на универсальном иономере Анион-4100 с точностью 0.001 мВ в режиме милливольтметра. В качестве индикаторных электродов использовали немодифицированные и модифицированные GaAs-электроды, электрод сравнения – хлорид-серебряный. Поверхность полупроводникового GaAs-электрода перед экспериментом предварительно обновляли механической обработкой с использованием тонкой наждачной бумаги, затем тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Между измерениями электроды хранили в сухом виде.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые зависимости потенциала GaAs-электрода от концентрации нитрата меди до и после модифицирования в 0.1 М растворах Na_2S и CuSO_4 .

В результате модифицирования поверхности GaAs-электрода расширился интервал линейности электродной функции (до $1 \cdot 10^{-6}$ М); крутизна электродной функции GaAs-электрода до модифицирования составляла 20 ± 2 мВ, а после модифицирования увеличилась до 28 ± 2 мВ. Время установления стационарного потенциала GaAs-электрода сократилось до 15–20 с (до модифицирования $t_{\text{ст}} = 60\text{--}90$ с).

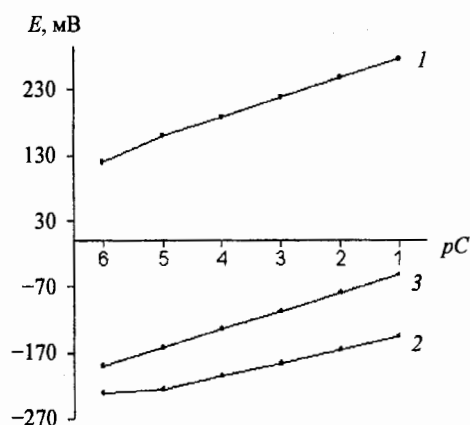


Рис. 1. Зависимости потенциала CuСЭ (1), немодифицированного (2) и модифицированного (3) GaAs-электрода от концентрации нитрата меди

После последовательной электрохимической обработки поверхности электрода из GaAs в 0.1 М растворах Na_2S и CuSO_4 наблюдается смещение градуировочной кривой модифицированного электрода в положительную область. Это свидетельствует об образовании на поверхности GaAs-электрода пленки из труднорастворимого CuS , вследствие чего GaAs-электрод функционирует как CuСЭ.

Аналогичные результаты получены при изучении зависимости «потенциал электрода – концентрация» с исследуемым GaAs-электродом в растворах ионов свинца до и после электрохимического модифицирования (рис. 2). Установлено, что электрохимическое модифицирование поверхности мембраны приводит к улучшению аналитических характеристик электрода. Электрод из GaAs, поочередно обработанный 0.1 М растворами Na_2S и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в течение 5 мин, обладает Pb^{2+} -функцией в интервале $10^{-1}\text{--}10^{-6}$ М, с крутизной электродной функцией 47 ± 2 мВ, в то время как для немодифицированного электрода $S = 22 \pm 2$ мВ. Время отклика сократилось до 15–20 с (для немодифицированного электрода $t_{\text{ст}} = 60$ с). В результате электрохимической модификации для GaAs-электрода наблюдается смещение градуировочных кривых в область положительных значений потенциалов.

В таблице приведены электроаналитические характеристики GaAs-электрода в растворах солей меди и свинца.

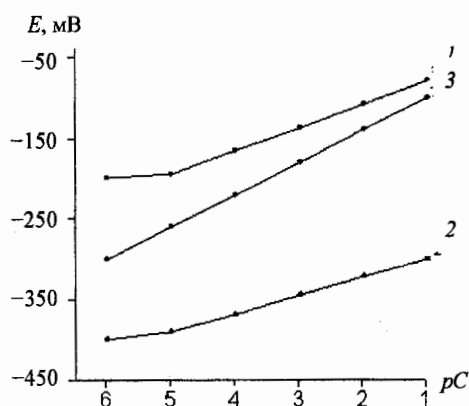


Рис. 2. Зависимости потенциала PbСЭ (1), немодифицированного (2) и модифицированного (3) GaAs-электрода от концентрации нитрата свинца



**Электроаналитические характеристики
немодифицированных и модифицированных
GaAs-электродов в растворах нитратов меди и свинца**

Сенсор	Определяемый ион	Интервал линейности электродной функции, $E=f(-\lg C)$, М	Крутизна электродной функции, S , мВ/рС	Время отклика, с
GaAs (немодиф.)	Cu^{2+}	$10^{-5}-10^{-1}$	20 ± 5	60-90
GaAs (модиф.)	Cu^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$	28 ± 1	15-20
GaAs (немодиф.)	Pb^{2+}	$10^{-5}-10^{-1}$	22 ± 5	60-90
GaAs (модиф.)	Pb^{2+}	$10^{-6}-10^{-1}$	47 ± 1	15-20

Из данных таблицы видно, что для модифицированных GaAs-электродов наблюдается улучшение электроаналитических характеристик по сравнению с немодифицированным электродом: увеличение значений крутизны электродной функции, расширение диапазона линейной зависимости функции $E-pC$ и сокращение времени установления потенциала.

Обнаруженная чувствительность немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов к ионам меди (II) и свинца (II) позволила использовать их в качестве индикаторных для потенциометрического титрования растворов меди и свинца растворами ЭДТА и Na_2S соответственно. Для сравнения результатов титрования аналогичные исследования проводили с классическими медь- и свинецселективными электродами.

На рис. 3 представлены кривые потенциометрического титрования нитрата меди $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором ЭДТА. Кривая титрования, полученная для GaAs-электрода с немодифицированной поверхностью, характеризуется скачком потенциала величиной 30 мВ (кривая 2). Значение потенциала на электроде стабилизируется в течение 1 мин после добавления очередной порции титранта. Кривая титрования, полученная после 5-минутной электрохимической обработки GaAs-электрода 0.1 М растворами Na_2S и CuSO_4 , также имеет классический вид со скачком потенциала, равным 77 мВ (кривая 3), в 2 раза превышающим скачок потенциала с немодифицированным электродом. Потенциал в

точке эквивалентности при этом устанавливается практически мгновенно. Кривая титрования с модифицированным GaAs-электродом смещается в сторону положительных потенциалов, характерных для кривой титрования с CuCЭ (кривая 1). Следует отметить, что при титровании $1 \cdot 10^{-2}$ М растворов меди растворами ЭДТА с GaAs-электродом получены хорошо воспроизводимые скачки потенциала.

Аналогичная картина наблюдается и в случае титрования ионов свинца растворами Na_2S с GaAs-электродами (рис. 4). Наилучшие результаты получены при титровании с модифицированным электродом. Если скачок потенциала для немодифицированного GaAs-электрода равен 112 мВ (кривая 2), то

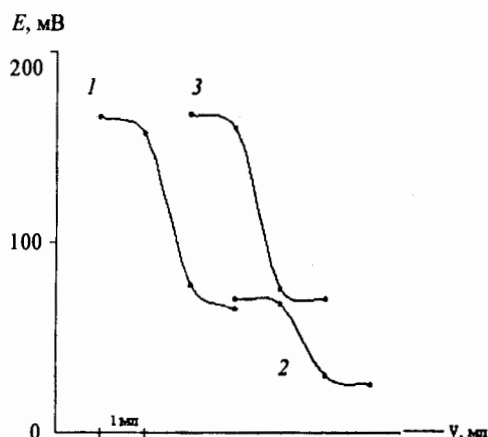


Рис. 3. Кривые титрования нитрата меди $1 \cdot 10^{-3}$ М растворами ЭДТА с CuCЭ (1), немодифицированным (2) и модифицированным (3) GaAs-электродом

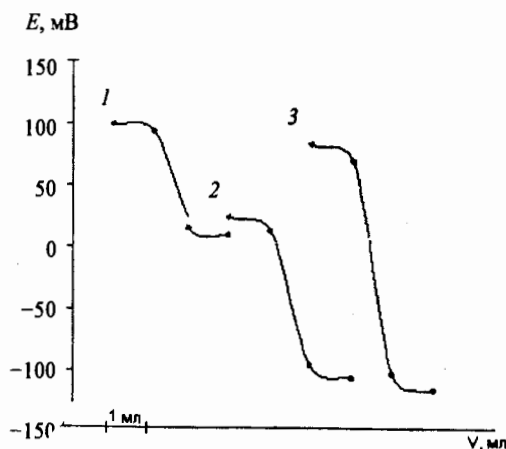


Рис. 4. Кривые титрования нитрата свинца $1 \cdot 10^{-3}$ М растворами Na_2S с PbCЭ (1), немодифицированным (2) и модифицированным (3) GaAs-электродом



для модифицированного электрода 0.1 М растворами Na_2S и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ величина скачка потенциала составила 158 мВ (кривая 3). Значение потенциала на немодифицированном электроде стабилизируется в течение 60 с, а после модифицирования поверхности электрода – мгновенно.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что проведенное модифицирование поверхности GaAs-электродов приводит к улучшению их электроаналитических характеристик: увеличению крутизны электродной функции, расширению рабочего интервала концентрации и уменьшению времени отклика. При потенциометрическом титровании с модифицированными GaAs-электродами увеличиваются скачки потенциалов, что

позволяет надежно фиксировать конечную точку титрования; при этом снижается предел обнаружения определяемых ионов.

Список литературы

1. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. Л., 1980. 239 с.
2. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов, 2008. 179 с.
3. Киянский В.В. Функции халькогенидных электродов в растворах комплексообразующих реагентов и мешающих ионов // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №1. С.104–112.
4. Бурхта В.А. Диитокарбаматчувствительные электроды на основе полупроводниковых материалов // МСТ-93. Сенсор-Техно-93: тез. докл. Междунар. конф. СПб., 1993. С.223.
5. Бурхта В.А. Новые электроды с мембранами на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ // Журн. аналит. хим. 2003. Т.58, №4. С.430–435.

УДК 544.032.7:542.05:546.15

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЙОДА ИЗ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А. Г. Демахин, С. В. Акчурин*, С. П. Муштакова*

Саратовский государственный университет
* ФГУ «ГосНИИЭМП»
E-mail: akchurin.serzh@yandex.ru



В работе описан новый способ, позволяющий извлекать йод из различных природных источников без их предварительного подкисления. Метод основан на применении ионного обмена и жидкофазной эмульсионной мембранной экстракции с использованием четвертичных аммонийных соединений в качестве экстрагентов йодид-ионов. Полученные в ходе проведения работы экспериментальные данные открывают возможность промышленного внедрения представленной технологии.

Ключевые слова: природные минеральные источники, йод, реакции ионного обмена, четвертичные аммонийные соли, органический растворитель, ассоциация.

New Method of Approach to Problem of Extraction of the Iodine from Natural Mineral Sources

A. G. Demakhin, S. V. Akchurin, S. P. Mushtakova

New way, allowing extract the iodine from different natural sources without their preliminary acidification, is described in the paper. The method is based on using the ion exchange reactions and method of liquid-phases emulsion membrane extraction, with using quaternary ammonium compounds as extragent of iodide. Experimental data, gotten in the course of undertaking work, enable to application of the described technology to production.

Key words: natural mineral sources, iodine, exchange reactions, quaternary ammonium salts, organic solvent, association.

Йод и его соединения, несмотря на небольшой выпуск (около 15 тыс. т/год), находят разнообразное применение в различных областях промышленности [1]. Перспективными направлениями использования большого количества йода является применение его в процессах тяжелого органического синтеза, при получении чистых металлов, в электронной промышленности, производстве монокристаллов и др. Кроме того, йод играет важную роль в жизнедеятельности человека и животных, поэтому используется для производства медицинских препаратов различного назначения.

Промышленное производство йода началось вскоре после того как этот элемент был открыт в середине XIX века.

В настоящее время в странах СНГ производство йода осуществляется в Азербайджане (300 т/год) и Туркмении (250 т/год).