

На правах рукописи



АБРАМОВА НАТАЛЬЯ СТЕПАНОВНА

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II) И
КОБАЛЬТА (II) С ЭРИОХРОМОМ ЧЕРНЫМ Т НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ
ЭЛЕКТРОДЕ**

02.00.04 – *физическая химия*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный технологический университет» на кафедре химии, метрологии и стандартизации

Научный
руководитель: доктор химических наук, профессор,
Стрижов Николай Константинович

Официальные
оппоненты: **Медянцева Эльвина Павловна**, доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический институт им. А.М. Бутлерова, профессор кафедры аналитической
химии

Козадерова Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет инженерных технологий», доцент
кафедры неорганической химии и химической технологии

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Кубанский государственный университет»

Защита состоится «22» июня 2017 г. в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д
212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь,
Садовый пер. 35.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной
университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44 а и на сайте «ТвГУ»
<http://dissertations.tversu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. С расширением индустриальной и сельскохозяйственной деятельности человека концентрация многих токсичных элементов в окружающей среде непрерывно возрастает. Больше всего от загрязнения окружающей среды пострадали водные экосистемы. В природные воды соединения кобальта (II), никеля (II) и эриохрома чёрного Т (ЭЧТ) попадают в основном со сточными водами текстильных, химических, металлургических и металлообрабатывающих заводов. Производство химических волокон также связано с выбросами в сточные воды различных элементов, в том числе солей кобальта (II), никеля (II) и эриохрома чёрного Т. Источниками выбросов являются остатки технологических растворов, продукты коррозии технологических ёмкостей. Характеристики сточных вод зависят от технологии, производственных процессов, а также используемых химических реактивов. Несмотря на то, что содержание кобальта (II), никеля (II) и эриохрома чёрного Т в сточных водах может быть незначительным, эти химические элементы обладают высокой тенденцией к накоплению в биологических объектах и в определённых концентрациях оказывают канцерогенное, токсичное и мутагенное действие. Соли никеля (II), кобальта (II) и эриохрома чёрного Т, мигрируя по трофическим цепочкам, влияют на метаболические процессы живых организмов, в том числе и организма человека, поэтому необходим постоянный контроль их содержания в окружающей среде. Наиболее часто используемым методом мониторинга этих элементов в сточных водах является вольтамперометрия. В последние годы для повышения селективности, чувствительности и точности вольтамперометрического анализа применяют комплексообразование ионов металлов с азосоединениями, в том числе и с эриохромом чёрным Т. Несмотря на то, что опубликовано большое количество работ, посвящённых практическому применению комплексообразования в системах «металл – азосоединение», только некоторые из них изучают эти системы с точки зрения кинетики и механизма образования электроактивных комплексов, отвечающих за электрокаталитический эффект.

Анализ литературных данных в рамках данной тематики показал, что ряд о,о'-дигидроксозамещённых азосоединений имеет похожие механизмы взаимодействия с ионами металлов, атомы которых имеют вакантные d-орбитали. Однако практическое применение каталитических токов этих систем при отсутствии информации о механизмах электродных процессов и закономерностях образования каталитически активных комплексов приводит зачастую к ошибочным и некорректным результатам при их практическом применении, что снижает точность вольтамперометрического анализа и не позволяет оптимально применять эти системы для аналитических целей.

Эриохром чёрный Т способен не только адсорбироваться на электроде, но и образовывать устойчивые комплексы, в том числе с ионами различных металлов, пригодные для вольтамперометрического определения следовых количеств как ионов металлов, так и лиганда-катализатора. Однако практически отсутствуют данные о комплексообразовании в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». Механизмы данных электрокаталитических процессов изучены недостаточно и часто интерпретируются не совсем корректно, без учета детального рассмотрения реальных химических реакций (комплексообразования и протонизации), протекающих в объёме

раствора, в приэлектродном слое и на поверхности электрода в адсорбционном слое, а также влияния различных факторов на данный процесс. Остаются ещё недостаточно установленными роль объёмных реакций комплексообразования в механизме электродных процессов, катализируемых эриохромом чёрным Т, состав и устойчивость электрохимически активных комплексов, образующихся в приэлектродном слое, химическая природа лиганда-катализатора, кинетические закономерности электрокаталитического процесса восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) при катализе адсорбированным на ртутном каплюющем электроде (р.к.э.) лигандом. Таким образом, количественное изучение равновесия комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т методами вольтамперометрии является важной в теоретическом и практическом отношении задачей.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», а также при поддержке гранта РФФИ 06-03-96674 «Исследование кинетических закономерностей и механизмов электрокаталитических процессов с участием адсорбированных комплексов и лигандов в аналитической вольтамперометрии» на 2000–2007 годы.

Цель работы – комплексно исследовать закономерности электрокаталитического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т на ртутном каплюющем электроде с учётом влияния двойного электрического слоя, протонизации лиганда-катализатора как на поверхности электрода, так и в приэлектродном слое, и установить возможность применения каталитических токов этих систем для вольтамперометрического контроля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучить механизм, кинетику и природу химических реакций на поверхности электрода и в приэлектродном слое, обуславливающих восстановление простых и комплексных ионов никеля (II) и кобальта (II) при электрокатализе адсорбированным на электроде продуктом восстановления эриохрома чёрного Т;
- определить константы устойчивости комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т в приэлектродном слое;
- найти значение константы диссоциации эриохрома чёрного Т с использованием каталитических токов восстановления комплексов никеля (II) и кобальта (II);
- изучить влияние двойного электрического слоя на каталитические токи в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т»;
- определить кинетические параметры образования каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т»;
- исследовать особенности электрохимического поведения систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

Научная новизна. Впервые обнаружен каталитический эффект (предволна) при электрохимическом восстановлении ионов никеля (II) и кобальта (II) на ртутном каплюющем электроде в присутствии адсорбированного на электроде продукта восстановления эриохрома чёрного Т.

Установлены закономерности адсорбции лиганда на р.к.э., его строение, заряд, способность к комплексообразованию с ионами никеля (II) и кобальта (II), сродства к протону, позволившая с учетом последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования однозначно описать кинетику и механизм каталитического процесса. Впервые полярографическими методами были определены состав и устойчивость комплексов эриохрома чёрного Т с ионами никеля (II) и кобальта (II) в приэлектродном слое и у поверхности электрода с использованием двух теоретических кинетических методов, основанных на анализе зависимостей предельного каталитического тока восстановления ионов металла при катализе адсорбированным на р.к.э. лигандом. Впервые определены кинетические параметры, связанные со скоростью прохождения поверхностных реакций комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на ртутном каплюющем электроде эриохромом чёрным Т. В механизмах процесса электрокаталитического восстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на р.к.э. впервые показано наличие двух последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования, протекающих с образованием двух электроактивных комплексов, имеющих заряды +1, 0 для никеля (II) и +1,+1 для кобальта (II). Впервые показана возможность применения каталитических токов системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) на стеклоуглеродном электроде методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии.

Практическая значимость работы. Полученные в диссертационной работе данные по электрокаталитическому поведению систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» расширяют и уточняют теоретические представления о реакционной способности азосоединений с ионами металлов в объёме раствора, на поверхности электрода и в приэлектродном слое. Результаты диссертационной работы вносят вклад в теорию каталитических полярографических токов при катализе адсорбированным лигандом и имеют важное практическое значение для развития электрохимических методов анализа. Изложенные в диссертационной работе принципиальные подходы к изучению комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», основанные на анализе зависимостей полярографических каталитических токов, могут применяться для изучения целого ряда подобных систем, позволяя установить закономерности возникновения электроактивных комплексов, их природу и устойчивость, а также оптимальные условия их применения в вольтамперометрическом контроле. Установленные в данной работе закономерности электрокатализа и комплексообразования никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т могут быть использованы при разработке новых вольтамперометрических методик определения следовых количеств ионов никеля (II), кобальта (II) и эриохрома чёрного Т, отвечающих современным требованиям к точности, достоверности и воспроизводимости измерений. В диссертационной работе показана возможность применения каталитических токов системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия полярографического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) на основе

возникновения каталитических токов в присутствии лиганда-катализатора эриохрома чёрного Т.

2. Константы устойчивости каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», полученные с использованием двух теоретических кинетических методов, основанных на анализе зависимости предельного каталитического тока восстановления ионов металла с адсорбированным на р.к.э. лигандом.

3. Кинетические параметры поверхностных реакций образования каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

4. Оценка состава каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

5. Интерпретация механизмов электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на ртутном каплюющем электроде.

6. Возможность применения каталитических токов системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) на стеклоуглеродном электроде методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии.

Апробация работы. Результаты работы были представлены и обсуждены на Всероссийской научной конференции «Электроаналитика-2005» с международным участием (г. Екатеринбург, 2005 г.), II Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова) (г. Краснодар, 2007 г.), III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева) (г. Краснодар, 2009 г.).

Публикации. По результатам работы опубликовано десять печатных работ, в том числе три публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и семь тезисов докладов в сборниках всероссийских и международных конференций.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа включает в себя введение, 3 главы, выводы, библиографический список, состоящий из 132 наименований. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 12 таблиц.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, обработке экспериментальных данных, в анализе результатов исследования, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на конференциях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, дан краткий обзор современного состояния проблемы электрокатализа и комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», сформулированы цель и задачи работы, представлены защищаемые положения, отмечены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор, посвящённый анализу работ по комплексообразованию и электрокатализу азосоединений с ионами металлов, а также работ по изучению равновесия комплексообразования в системах «металл – лиганд» на основе каталитических кинетических токов.

Во второй главе изложены основные приёмы экспериментального изучения каталитических токов систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» и применяемая в ходе анализа аппаратура, а также проведено исследование процесса электрокаталитического восстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на ртутном капающем электроде и на стеклоуглеродном электроде, представлены экспериментальные данные по изучению зависимостей предельных каталитических токов восстановления комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т от концентрации лиганда, никеля (II), кобальта (II), ионной силы, концентрации ионов водорода и ряда других факторов. Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе ПУ-1. В исследованиях методами полярографии в качестве индикаторного электрода использовали ртутный капающий электрод с характеристиками: $m = 1,192 \text{ мг/с}$, $t_1 = 3,65 \text{ с}$ и $m = 0,566 \text{ мг/с}$, $t_1 = 7,91 \text{ с}$ при $E = -1,0 \text{ В}$. Электродом сравнения служил выносной насыщенный каломельный электрод, электролитический ключ был заполнен 3 %-ным раствором агар-агара в $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaNO}_3$. В исследованиях методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии индикаторным электродом служил стеклоуглеродный электрод, а электродом сравнения – хлоридсеребряный. Регенерацию стеклоуглеродного электрода проводили механическим способом (паста ГОИ), затем поверхность электрода обрабатывали диметилкетон и этиловым спиртом. Значения рН фоновых электролитов устанавливали с помощью анализатора жидкости «Эксперт-001». Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В качестве фонового электролита использовали NaClO_4 в диапазоне концентраций от 0,05 до 1 моль/дм^3 . Для стабилизации рН исследуемых растворов использовали боратный буферный раствор ($0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ и $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) фонового электролита. Исходный раствор эриохрома чёрного Т готовили растворением навески в бидистиллированной воде ежедневно. Растворы ионов металлов, полученные растворением навесок $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{моль/дм}^3 \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в бидистиллированной воде, стандартизировали комплексонометрически (комплексон III). Снимали вольтамперограммы после предварительной деаэрации исследуемых растворов струёй очищенного азота в течение 20 минут с развёрткой потенциала от 0 до $-1,7 \text{ В}$. Спектрофотометрические исследования растворов эриохрома чёрного Т на фоне $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ (боратный буфер) до и после длительного электролиза проводились на автоматическом спектрофотометре Specord 50 (Германия). ИК-спектры раствора эриохрома чёрного Т на фоне $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ (боратный буфер) до и после длительного электролиза снимали на спектрофотометре Specord 75 IR (Германия).

На р.к.э. эриохром чёрный Т на фоне боратного буферного раствора фонового электролита NaClO_4 восстанавливается при рН от 5,5 до 7,5 с образованием одной полярографической волны (рисунок 1).

Полярографическая волна электровосстановления эриохрома чёрного Т на р.к.э. с повышением рН сдвигается к более отрицательным потенциалам, что указывает на участие ионов водорода в электрохимическом процессе (рисунок 2).

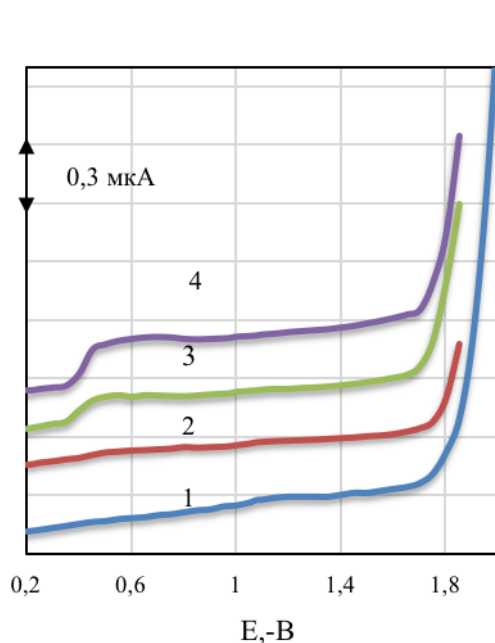


Рисунок 1 – Вольтамперограммы эриохрома чёрного Т на фоне $0,2 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaClO_4 при $\text{pH} = 6,8$ (боратный буфер) в отсутствие (1) и в присутствии ЭЧТ (2-4):
 $C_{\text{ЭЧТ}} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ (2); $C_{\text{ЭЧТ}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ (3);
 $C_{\text{ЭЧТ}} = 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ (4)

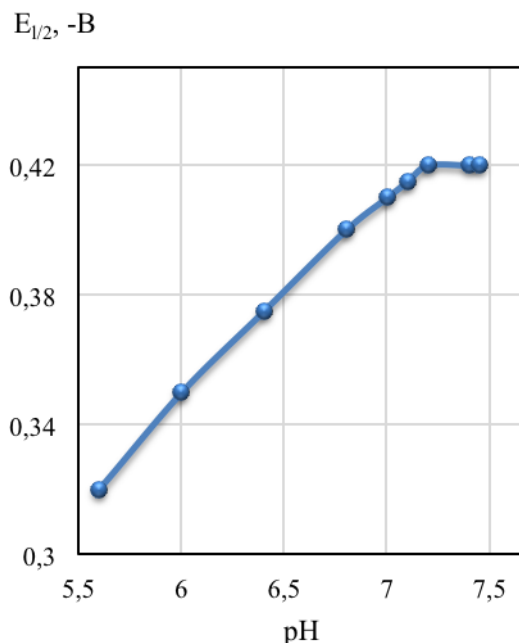


Рисунок 2 – График зависимости $E_{1/2}$ эриохрома чёрного Т от pH (боратный буфер) на фоне $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaClO_4 при $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$

Принципиальная особенность электровосстановления систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» заключается в том, что добавление эриохрома чёрного Т в растворы, содержащие ионы никеля (II) и кобальта (II), приводит к образованию у самой поверхности электрода, практически в двойном электрическом слое, комплексных соединений с различными электрокаталитическими, кислотно-основными и комплексообразующими свойствами (рисунки 3 и 4). При добавлении в растворы, содержащие ионы никеля (II) и кобальта (II), эриохрома чёрного Т при потенциалах менее отрицательных, чем волны электровосстановления металлов и более отрицательных, чем волна электровосстановления свободного лиганда появляются полярографические предволны, высота которых возрастает как с ростом концентрации эриохрома чёрного Т (рисунки 3 и 4), так и с ростом концентрации ионов никеля (II) и кобальта (II) (рисунки 5 и 6). Для системы «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» каталитический ток предволны начинает возрастать от значения тока некаталитического разряда аква-ионов металла I_0 , как показано на рисунке 4.

Зависимости предельного каталитического тока от концентрации ионов никеля (II) и кобальта (II) при $\text{pH} = \text{const}$ и $C_{\text{ЭЧТ}} = \text{const}$ представляют собой кривые с изгибом к оси абсцисс (рисунки 5, 6). Такой вид зависимости при катализе эриохромом чёрным Т сохраняется в широком интервале pH раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$. Замедление в росте величины предельного каталитического тока с увеличением концентрации ионов металла при $C_L = \text{const}$ теория каталитических полярографических токов при катализе адсорбированным лигандом объясняет образованием ионами этих металлов электрохимически неактивных комплексов в объёме раствора и в приэлектродном слое.

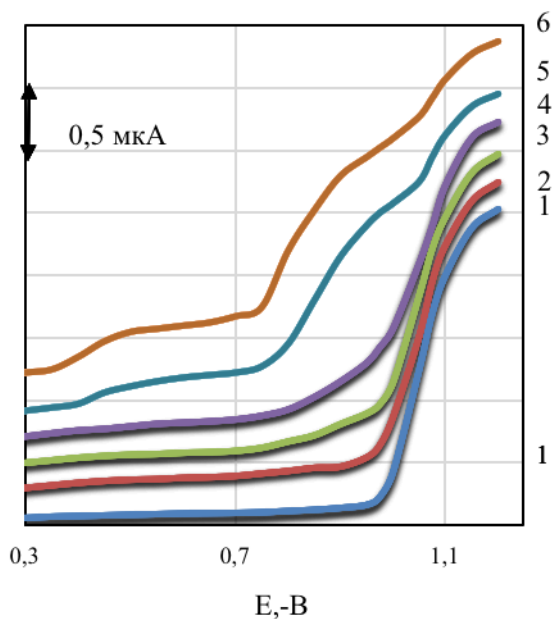


Рисунок 3 – Вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Ni (II) на фоне 0,1 моль/дм³ раствора NaClO₄ при pH = 6,8 (боратный буфер) в отсутствие (1) и в присутствии ЭЧТ (2-6): $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (4); $3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (5); $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (6); $v = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

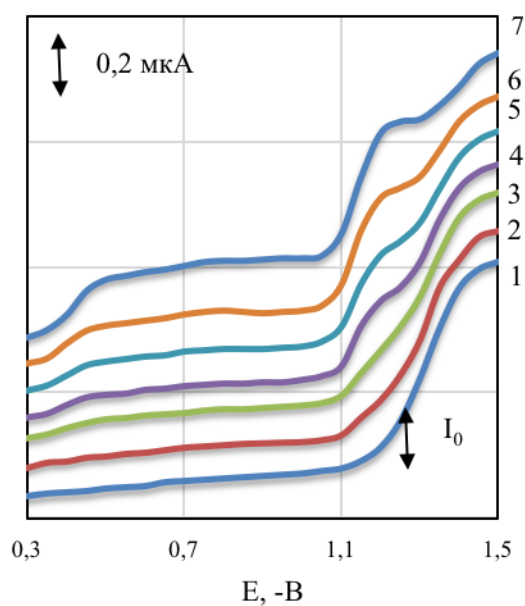


Рисунок 4 – Вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Co (II) на фоне 0,5 моль/дм³ раствора NaClO₄ при pH = 6,8 (боратный буфер) в отсутствие (1) и в присутствии ЭЧТ (2-7): $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $6,6 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $9,9 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (4); $1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (5); $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (6); $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (7); $v = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$

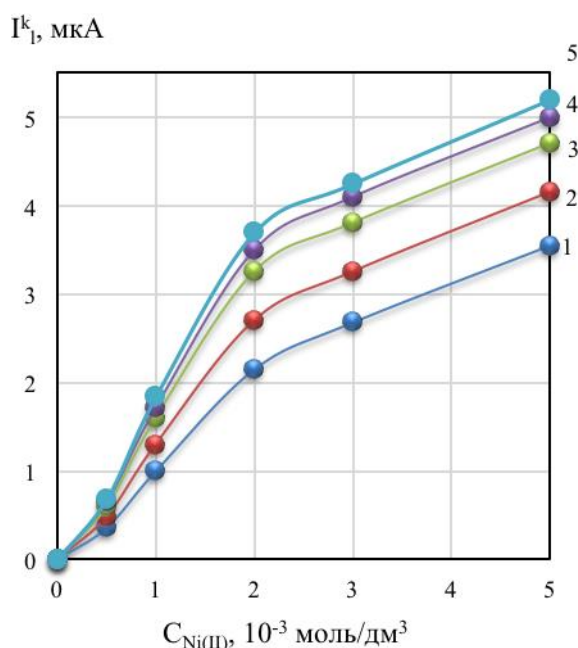


Рисунок 5 – Зависимость предельного каталитического тока I_l^k системы «никель (II) – ЭЧТ» от концентрации ионов никеля (II) на фоне 0,5 моль/дм³ раствора NaClO₄ при различных значениях pH (боратный буфер): 6,0 (1); 6,4 (2); 6,8 (3); 7,0 (4); 7,2 (5); $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $E = -0,9 \text{ В}$

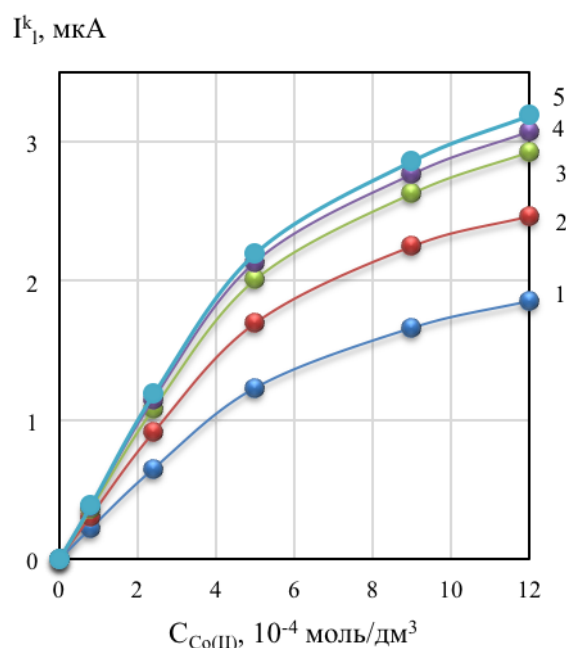


Рисунок 6 – Зависимость предельного каталитического тока I_l^k системы «кобальт (II) – ЭЧТ» от концентрации ионов кобальта (II) на фоне 0,5 моль/дм³ раствора NaClO₄ при различных значениях pH (боратный буфер): 6,0 (1); 6,4 (2); 6,8 (3); 7,0 (4); 7,2 (5); $C_{\text{ЭЧТ}} = 1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $E = -1,25 \text{ В}$

Был изучен характер влияния концентрации ионов водорода на предельные каталитические токи систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» при катализе эриохромом чёрным Т на р.к.э

(рисунки 7, 8). Зависимость предельных каталитических токов I_l^k систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» от рН представляет собой кривые с изгибом к оси абсцисс. Снижение предельных каталитических токов I_l^k с уменьшением рН связано с протонизацией лиганда, и можно сделать вывод, что анионные формы эриохрома чёрного Т обладают максимальной каталитической активностью. При рН выше 7 в приэлектродном слое происходит ингибирование полярографической каталитической предволны, что скорее всего связано с повышением концентрации протонированной формы эриохрома чёрного Т HB^2 . Из литературных данных известно, что при рН от 7 до 8 идет образование малоустойчивых комплексов.

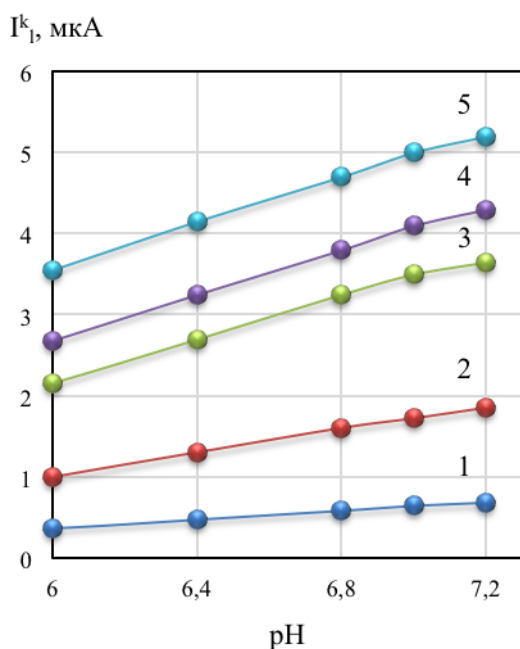


Рисунок 7 – Зависимость I_l^k от рН на фоне 0,5 моль/дм³ раствора NaClO₄ (боратный буфер) для системы «Ni (II) – ЭЧТ»: $C_{Ni(II)} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (1); $C_{Ni(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (2); $C_{Ni(II)} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (3); $C_{Ni(II)} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (4); $C_{Ni(II)} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (5); $E = -0,9$ В, $C_{ЭЧТ} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

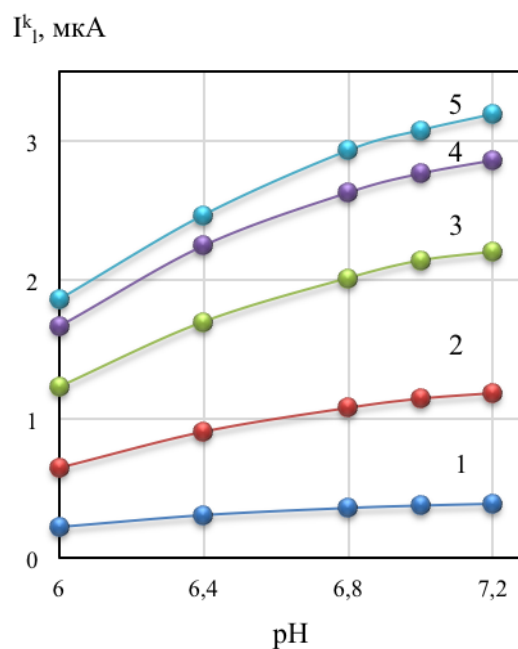


Рисунок 8 – Зависимость I_l^k от рН на фоне 0,5 моль/дм³ раствора NaClO₄ (боратный буфер) для системы «Co (II) – ЭЧТ»: $C_{Co(II)} = 0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (1); $C_{Co(II)} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2); $C_{Co(II)} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (3); $C_{Co(II)} = 9,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (4); $C_{Co(II)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (5); $E = -1,25$ В, $C_{ЭЧТ} = 1,32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

Анализ электрокапиллярных кривых на рисунке 9 показал, что уменьшение времени жизни капли говорит об адсорбции продукта восстановления эриохрома чёрного Т на ртутном капающем электроде, а при введении ионов никеля (II) в раствор наблюдается дальнейшее уменьшение времени жизни капли, что может говорить о ещё более сильной адсорбции на поверхности ртути со следами никеля (II). Для системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» отсутствует прямая адсорбция объёмных комплексов металла с лигандом-катализатором до начала восстановления эриохрома чёрного Т. В то же время повышенная концентрация ионов никеля (II) приводит практически к подавлению адсорбционного эффекта свободного лиганда, но это не влияет на электрокаталитический эффект адсорбированного лиганда в области потенциалов каталитической полярографической предволны.

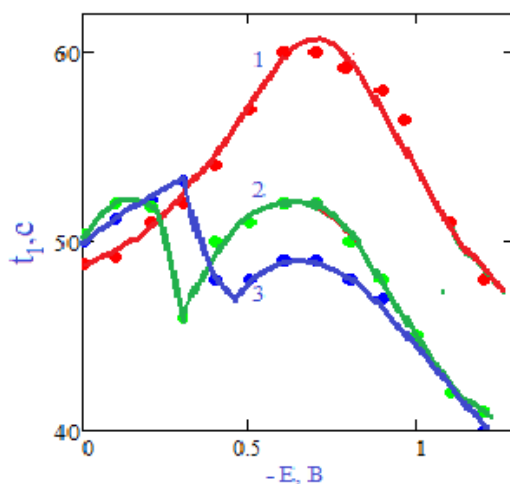


Рисунок 9 – Электрокапиллярные кривые ртутного электрода буферного раствора $0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}_4$ (1) при $\text{pH}=6,8$; $+C_{\text{ЭПТ}}=5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ (2); $+C_{\text{Ni(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ (3)

Для определения заряда электроактивных комплексов, образующихся на р.к.э при катализе эриохромом чёрным Т, изучено влияние концентрации фонового электролита NaClO_4 на предельные каталитические токи систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» (рисунки 10, 11). Наблюдаемое снижение каталитического тока с ростом концентрации фонового электролита NaClO_4 при каталитическом электровосстановлении систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на р.к.э. обусловлено прежде всего влиянием строения двойного электрического слоя, то есть соответствующим влиянием ψ_1 – потенциала на скорость поверхностных химических реакций образования каталитически активных комплексов никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на электроде лигандом эриохромом чёрным Т. С увеличением ионной силы процесс электровосстановления комплексного соединения в системе «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» облегчается и потенциал каталитической полувольты $E_{1/2}^k$ сдвигается в катодную область потенциалов, что характерно для процессов с предшествующей протонизацией.

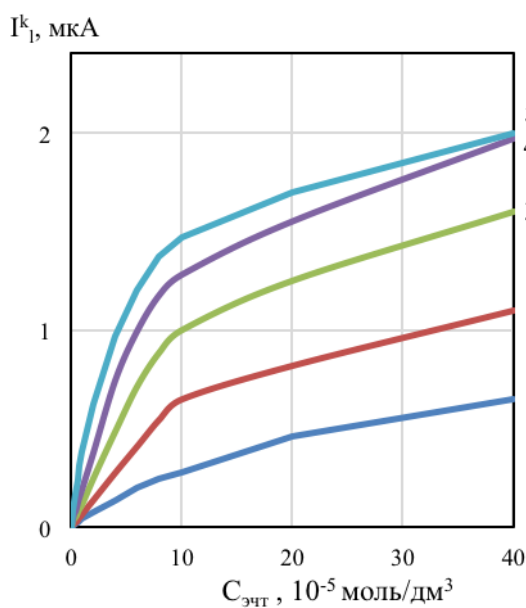


Рисунок 10 – Влияние концентрации фонового

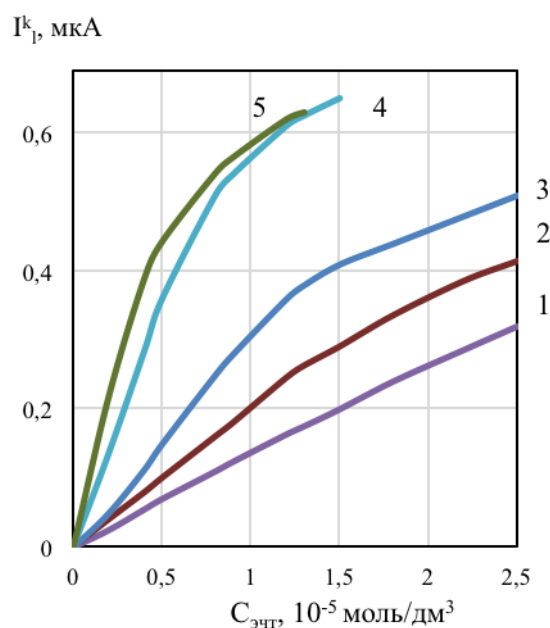


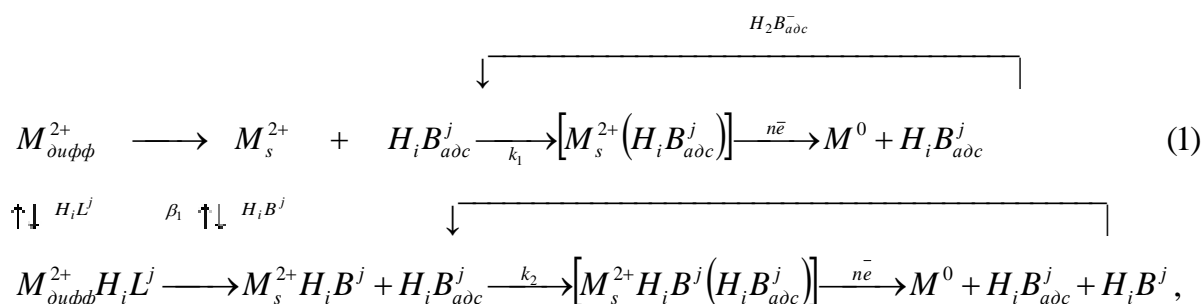
Рисунок 11 – Влияние концентрации фонового

электролита NaClO₄ на предельный каталитический ток I_i^k предволны в системе «Ni (II) – ЭЧТ» при pH = 6,8 (боратный буфер), $C_{Ni(II)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1,0 моль/дм³ (1); 0,5 моль/дм³ (2); 0,2 моль/дм³ (3); 0,1 моль/дм³ (4); 0,05 моль/дм³ (5)

электролита NaClO₄ на предельный каталитический ток I_i^k предволны в системе «Co (II) – ЭЧТ» при pH = 6,8 (боратный буфер), $C_{Co(II)} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³: 1,0 моль/дм³ (1); 0,5 моль/дм³ (2); 0,2 моль/дм³ (3); 0,1 моль/дм³ (4); 0,05 моль/дм³ (5)

В третьей главе проведён анализ экспериментальных данных, описывающих равновесие комплексообразования и электрокатализ систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» в приэлектродном слое и на поверхности электрода, установлены состав, устойчивость, кинетические параметры поверхностных реакций образования каталитически активных комплексов и механизмы электрокаталитического процесса в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т».

Основываясь на концепции последовательно-параллельных поверхностных реакций комплексообразования был предложен следующий механизм развития электрокаталитического процесса (1) в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т»:



где j – заряд частично или полностью депротонизированной молекулы лиганда в приэлектродном слое.

Существуют два альтернативных механизма адсорбционного концентрирования: адсорбция электрохимически активных «объёмных» комплексов без изменения координационной сферы $M_s^{2+} [H_i B^j]$ из приэлектродного слоя и концентрирование комплексов на электроде по механизму лиганд-индуцированной адсорбции $[M_s^{2+} (H_i B_{ad}^j)]$, которые и отвечают за наблюдаемый электрокаталитический эффект эриохрома чёрного Т. В области потенциалов предельного каталитического тока предволны при условии, что адсорбция лиганда подчиняется линейной изотерме Генри, скорость каталитического электродного процесса (1) описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{I_i^k \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L]_s)}{(I_i^d - I_i^k) \beta_1 \cdot [L]_s} = Z \cdot (1 / \beta_1 \cdot [L]_s + 1) = a + b \cdot [L]_s, \quad (2)$$

где

$$a = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D} \right)^{1/2} \cdot k_1 \cdot K_T \cdot \exp \left(- \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1 \right); \quad (3)$$

$$b = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D} \right)^{1/2} \cdot k_2 \cdot K_T \cdot \exp \left(- \frac{z_1 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1 \right); \quad (4)$$

I_i^k – предельный каталитический ток, мкА;

I_i^d – предельный диффузионный ток, мкА;

K_f – константа изотермы Генри, см;
 $[L]_s$ – равновесная концентрация лиганда в приэлектродном слое, моль/дм³;
 β_1 – константа устойчивости комплекса в объёме раствора или в приэлектродном слое, дм³/моль;
 D – коэффициент диффузии простых и комплексных ионов металла ($D \approx D_M \approx D_{ML}$), см²·сек⁻¹;
 k_1, k_2 – константы скорости поверхностных химических реакций образования каталитически активных комплексов, дм³/моль·с;

z – суммарный заряд реагирующих частиц ионов металла z_M и лиганда z_L ;
 z_1 – суммарный заряд реагирующих частиц ионов комплекса z_{ML} и лиганда z_L ;
 ψ_1 – потенциал плоскости реакции I, близкий к плоскости Гельмгольца, В;
 остальные обозначения общеприняты в электрохимии и вольтамперометрии

Оценка значений констант устойчивости в приэлектродном слое по предельному каталитическому току в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» была проведена с использованием двух теоретических моделей, основанных на электрокатализе ионов никеля (II) и кобальта (II) адсорбированным на р.к.э. лигандом при условии $C_M \gg C_L$. В этом случае второй стадией в приведённой схеме можно пренебречь, и уравнение (2) приобретает вид:

$$Z = a \cdot \beta_1 \cdot [L]_s. \quad (5)$$

На основании схемы (1) и предложенной в работе Я.И. Турьяна и Н.К. Стрижова теоретической кинетической модели, основанной на торможении каталитического процесса с увеличением концентрации металла за счёт связывания части лиганда-катализатора в комплекс $M_s^{2+} [H_i B^j]$ и снижению активной концентрации лиганда $H_i B_{ads}^j$, были определены значения условной константы устойчивости соответствующих комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т для различных значений pH исследуемых растворов (таблица 1).

Альтернативный метод нахождения значений условных констант устойчивости комплексов, предложенный в работах Н.К. Стрижова, основывается на теоретической кинетической модели, описывающей зависимость суммы предельных каталитических токов от концентрации лиганда-катализатора $\sum I_i^k - C_L$. Предложенная теоретическая зависимость

$$\sum I_i^k / C_M = f([L]) \quad (6)$$

при отсутствии комплексообразования в объёме раствора должна совпадать и при построении её в координатах $\sum I_i^k / C_M = f(C_L)$, однако равенство $\sum I_i^k / C_M$ для двух концентраций C_M наблюдается при разных концентрациях C_L . На основе анализа зависимости «предельный каталитический ток – концентрация эриохрома чёрного Т» для двух разных концентраций ионов никеля (II) и кобальта (II) ($C_{M1} = 10^{-3}$ моль/дм³ и $C_{M2} = 10^{-4}$ моль/дм³) при условии $I_i^k / C_M = \text{const}$ были найдены значения условных констант устойчивости комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» (таблица 1). Найденные этими методами значения условных констант устойчивости комплексов близки по значению, имеют подобную зависимость от pH и дают оценку составу комплекса систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» соответственно 1:1 (таблица 1). Влияние pH на устойчивость комплексов указывает на участие в комплексообразовании

протонированных форм лиганда. Оценка константы устойчивости для комплексов состава 1:2 данным методом показала ее непостоянство, выходящее за пределы погрешности метода, т.е. образование комплексов такого состава в исследуемых условиях можно исключить. Сравнительную близость значений констант устойчивости комплексов в системах «никель (II) – эриохром чёрный Т» и «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» можно объяснить образованием в соответствующих металлокомплексах хелатной структуры, как и в случае объёмных комплексов металлов с эриохромом чёрным Т.

Таблица 1 – Зависимость условных констант устойчивости комплексов от pH

pH	Система: Ni (II) – ЭЧТ		Система: Co (II) – ЭЧТ	
	$\beta_{усл}, \text{дм}^3/\text{моль}$		$\beta_{усл}, \text{дм}^3/\text{моль}$	
	Ур. (5)	Ур. (6)	Ур. (5)	Ур. (6)
6,0	211	215	434	480
6,4	375	369	731	820
6,8	500	539	1017	1160
7,0	582	600	1170	1280
7,2	659	–	1265	–

Рассчитанные на основании линейного графика $\beta_{усл}^{-1} - a^{H^+}$ (рисунок 12) значения концентрационных констант устойчивости комплексных соединений ионов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом чёрным Т, а также смешанных констант диссоциации лиганда K^* в двойном электрическом слое и на поверхности электрода для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» приведены в таблице 2. Значения смешанных констант диссоциации лиганда K^* в двойном электрическом слое и на

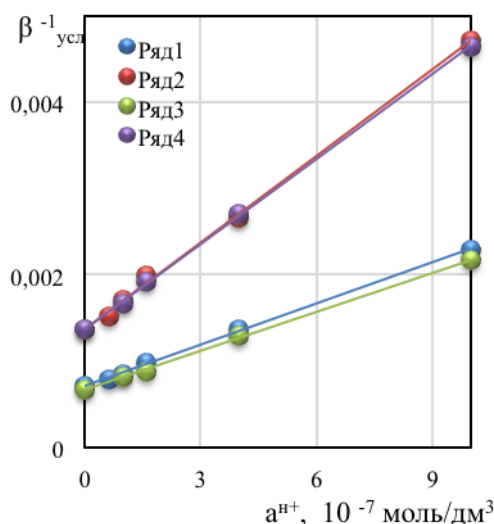


Рисунок 12 – Зависимость $\beta_{усл}^{-1}$ от a^{H^+} по Ур. (5): «Co (II) – ЭЧТ» (ряд 1), «Ni (II) – ЭЧТ» (ряд 2); по Ур. (6): «Co (II) – ЭЧТ» (ряд 3), «Ni (II) – ЭЧТ» (ряд 4)

поверхности электрода для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» немного выше значения термодинамической константы диссоциации протонированной формы эриохрома чёрного Т ($K_2 = 3,98 \cdot 10^{-7}$) в объёме раствора. Это позволяет предположить, что в электродном процессе каталитически активной формой лиганда-катализатора является форма $H_2B_{aoc}^-$. Таким образом, поле

электрода незначительно влияет на протолитическое равновесие (1) в плоскости, близкой к внешней плоскости Гельмгольца. Можно также отметить, что для системы «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» влияние концентрации ионов водорода на условную константу устойчивости комплекса менее значительно, чем для системы «никель (II) – эриохром чёрный Т».

Таблица 2 – Значения концентрационных констант устойчивости комплексов и смешанных констант диссоциации лиганда в двойном электрическом слое и на поверхности электрода

Система	β_1 , дм ³ /моль	$\lg \beta_1$	K^* , моль/дм ³	pK^*
Ni (II) – ЭЧТ	730	2,86	$4,03 \cdot 10^{-7}$	6,39
Co (II) – ЭЧТ	1450	3,16	$4,18 \cdot 10^{-7}$	6,38

Исходя из полученных значений смешанных констант диссоциации продукта восстановления эриохрома чёрного Т (таблица 2) по уравнению (7) было найдено значение константы диссоциации лиганда в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» равно $K = 6,0 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ ($pK \approx 6,22$):

$$K^* = K \cdot f_z \quad (7)$$

При очень низких концентрациях фонового электролита ($I_i^k \approx I_i^d$, $I_i^k \neq I_i^d$) возможное комплексообразование в объёме раствора практически не влияет на скорость электрокаталитического процесса. Следовательно, можно пренебречь влиянием ионной силы на константу устойчивости β_1 и константу скорости поверхностной каталитической реакции k_1 и кинетическое уравнение (2) можно привести к виду:

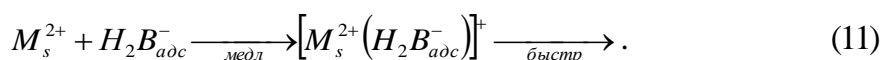
$$Z = \bar{a} \cdot [L]_s \cdot \exp\left(-\frac{zF}{RT} \psi_1\right), \quad (8)$$

$$\bar{a} = 0,886 \cdot \left(\frac{t_1}{D}\right)^{1/2} \cdot k_1 \cdot K_T \cdot f_L, \quad (9)$$

$$\lg Z = \lg \bar{k} - \frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \psi_1, \quad (10)$$

где \bar{k} – эффективный параметр в кинетическом уравнении (10).

Анализ этой зависимости для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» показал, что наклон функции $\lg Z$ от ψ_1 – потенциала при $C_L \approx [L]_s$ практически равен 17 В^{-1} . Это означает, что суммарный заряд реагирующих частиц ($z = z_L + z_M = +1$), заряд адсорбированной формы лиганда-катализатора $z_L = -1$, а соотношение реагирующих частиц в каталитически активном комплексе равно 1:1. Следовательно, для систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 в скоростьопределяющей стадии поверхностной реакции комплексообразования с ионами никеля (II) и кобальта (II) должен участвовать адсорбированный на р.к.э. продукт восстановления эриохрома чёрного Т $H_2B_{адс}^-$ по схеме:



Количественная оценка поверхностной природы электрокаталитических реакций в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», позволяющая получить данные о природе реагирующих частиц по стехиометрии объёмных и поверхностных реакций комплексообразования, проводилась с помощью кинетического уравнения (12), полученного на основе преобразования кинетического уравнения (2):

$$Y = \frac{Z \cdot (1 + \beta_1 \cdot [L]_s)}{[L]_s} = a' + b \cdot \beta_1 \cdot [L]_s, \quad (12)$$

где

$$a' = a \cdot \beta_1, \quad (13)$$

а равновесная концентрация лиганда-катализатора в приэлектродном слое с учетом ранее найденных величин β_1 и K^* была найдена по уравнению:

$$[L]_s = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{(C_M - C_L) \cdot K^*}{K^* + [H^+]} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{(C_M - C_L) \cdot K^*}{K^* + [H^+]} \right)^2 + \frac{C_L \cdot K^*}{\beta_1 \cdot (K^* + [H^+])}}. \quad (14)$$

Кинетические параметры a' и b параллельных поверхностных реакций комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т», найденные на основании анализа линейных зависимостей функции предельного каталитического тока Y от равновесной концентрации лиганда $[L]_s$, приведены в таблице 3. Зависимости параметров a' и b в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» от строения двойного электрического слоя (ψ_1 – эффект), как следует из рисунка 13, согласуются с теорией поверхностных токов при катализе адсорбированным лигандом.

Таблица 3 – Кинетические параметры параллельных поверхностных реакций комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т»

Концентрация C_{NiSO_4} , моль/дм ³	Система: Ni (II) – ЭЧТ		Система: Co (II) – ЭЧТ	
	$a' \cdot 10^3$, дм ³ /моль	$b \cdot 10^9$, дм ³ /моль	$a' \cdot 10^4$, дм ³ /моль	$b \cdot 10^{10}$, дм ³ /моль
0,05	23,5	0,95	30,0	10,0
0,1	14,5	1,00	17,0	6,0
0,2	9,0	1,00	11,0	4,0
0,5	5,0	1,00	5,0	1,0
1,0	2,7	0,80	3,0	0,7

Зависимость $\lg a'$ от ψ_1 – потенциала в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» соответствует суммарному заряду реагирующих частиц в каталитически активном комплексе $+1$ ($z = z_L + z_M = +1$). Зависимость $\lg b$ от ψ_1 – потенциала в системе «никель (II) – эриохром чёрный Т» практически не зависит от величины ψ_1 – потенциала, т.е. заряд равен 0 ($z_1 = z_L + z_{ML} = 0$), а в системе «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» соответствует суммарному заряду реагирующих частиц $+1$ ($z_1 = z_L + z_{ML} = +1$).

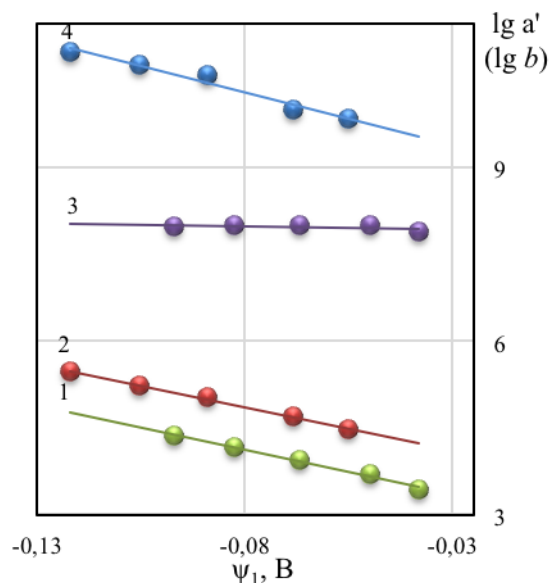
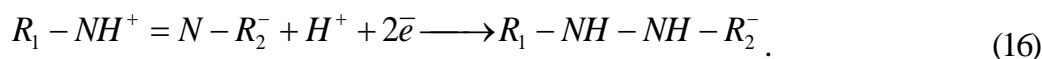
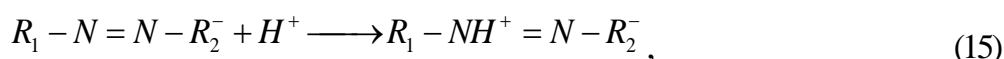
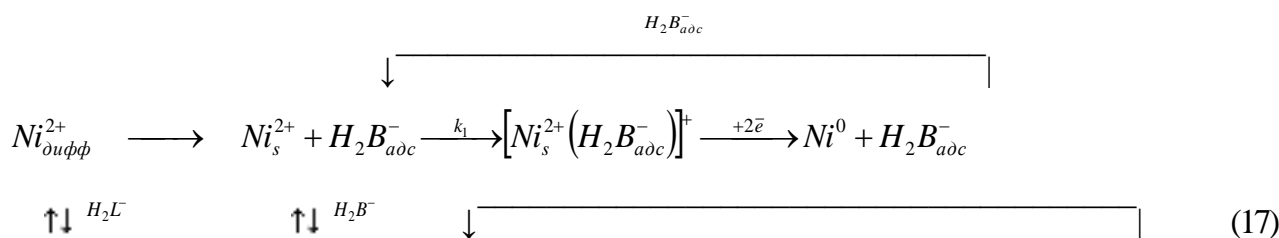
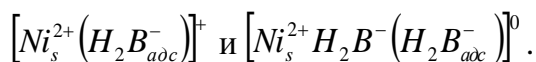


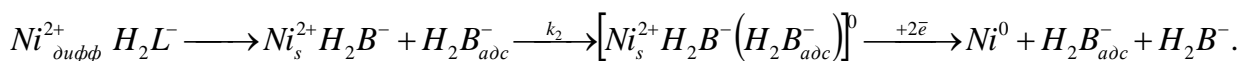
Рисунок 13 – Зависимость кинетических параметров $\lg a'$ и $\lg b$ от ψ_1 – потенциала на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 ($0,05 - 1$ моль/дм³) при $\text{pH} = 6,8$ для систем «никель (II) – ЭЧТ»: $\lg \bar{a}$ (1), $\lg b$ (3), $C_{\text{Ni(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $E = -0,9$ В; и «кобальт (II) – ЭЧТ»: $\lg \bar{a}$ (2), $\lg b$ (4), $C_{\text{Co(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $E = -1,25$ В

Анализ влияния ионной силы на каталитические токи систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» выявил наличие предшествующей протонизации эриохрома чёрного Т на р.к.э. С учетом установленного заряда адсорбированного на р.к.э. лиганда ($z_L = -1$), который подтверждается данными спектрофотометрического анализа, предшествующую образованию каталитически активных комплексов протонизацию лиганда можно представить в виде двух стадий (15, 16), включающих образование промежуточной цвиттер-ионной формы лиганда H_3B^{\pm} (15) у поверхности электрода:

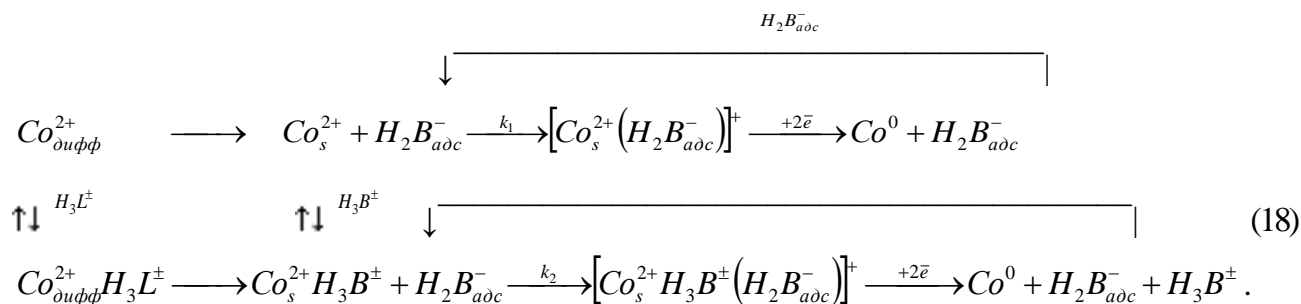


Анализируя схему (1) с учётом полученных данных о значениях кинетических параметров параллельных поверхностных реакций комплексообразования, составе комплексов, суммарном заряде реагирующих частиц, константе диссоциации лиганда в двойном электрическом слое и на поверхности электрода, интерпретацию механизма электрокаталитического процесса в системах «никель (II) – эриохром чёрный Т» (17) можно представить в виде двух последовательно-параллельных поверхностных химических реакций образования каталитически активных комплексов:





Механизм электрокаталитического процесса в системах «кобальт (II)–эриохром чёрный Т» (18) можно представить в виде двух последовательно-параллельных поверхностных химических реакций образования каталитически активных комплексов $[Co_s^{2+} H_3B^\pm (H_2B_{\text{адс}}^-)]^+$ и $[Co_s^{2+} (H_2B_{\text{адс}}^-)]^+$:



В диссертационной работе показана возможность применения каталитических токов системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» для определения ионов никеля (II) в режиме адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты определения никеля (II) в присутствии эриохрома чёрного Т на стеклоуглеродном электроде в модельных растворах (P=0,95)

Введенная добавка $C_{Ni(II)}, 10^6 \text{ моль/дм}^3$	Найденная добавка $C_{Ni(II)}, 10^6 \text{ моль/дм}^3$	n	s, %
1,00	0,98±0,01	3	5,13
2,50	2,47±0,01	3	5,18
5,00	4,96±0,02	3	8,62

Выводы

1. Обнаружен каталитический эффект (полярографическая предволна) при электрохимическом восстановлении ионов никеля (II) и кобальта (II) в присутствии эриохрома чёрного Т на ртутном каплюющем электроде, обусловленный образованием и последующим электровосстановлением адсорбированных электроактивных комплексов.

2. Определены значения констант устойчивости комплексов никеля (II) ($\beta_1 = 730 \text{ дм}^3/\text{моль}$) и кобальта (II) ($\beta_1 = 1450 \text{ дм}^3/\text{моль}$) с эриохромом чёрным Т и получено значение константы диссоциации равновесной формы лиганда-катализатора ($pK \approx 6,22$) в электрическом поле электрода с использованием двух теоретических кинетических моделей, основанных на анализе зависимостей предельного каталитического тока восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на р.к.э. лигандом.

3. По влиянию строения двойного электрического слоя (ψ_1 -эффект) на скорость поверхностной химической реакции образования электрохимически активных комплексов никеля (II) и кобальта (II) с адсорбированным на р.к.э. эриохромом чёрным Т определен суммарный заряд реагирующих

частиц ($z = z_L + z_M = +1$), а также заряд каталитически активной формы лиганда-катализатора $z_L = -1$.

4. Установлены кинетические закономерности электрокаталитического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II). Дана оценка состава каталитически активных комплексов в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т». В системе «никель (II) – эриохром чёрный Т» образуются два каталитически активных комплекса с адсорбированным на р.к.э. продуктом восстановления эриохрома чёрного Т состава $Ni_s^{2+} : H_2B_{адс}^-$ (1:1) и $Ni_s^{2+} : H_2B^- : H_2B_{адс}^-$ (1:1:1). В системе «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» образуются два каталитически активных комплекса состава $Co_s^{2+} : H_2B_{адс}^-$ (1:1) и $Co_s^{2+} : H_3B^\pm : H_2B_{адс}^-$ (1:1:1).

5. Установлены механизмы электродных каталитических реакций электрохимического восстановления ионов никеля (II) и кобальта (II) и их комплексов с эриохромом чёрным Т на р.к.э. на основании лиганд-индуцированной адсорбции. Электрокаталитический процесс можно представить в виде двух последовательно-параллельных поверхностных химических реакций образования каталитически активных комплексов. В системе «никель (II) – эриохром чёрный Т» – $[Ni_s^{2+}(H_2B_{адс}^-)]^+$ и $[Ni_s^{2+}H_2B^-(H_2B_{адс}^-)]^0$. В системе «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» – $[Co_s^{2+}(H_2B_{адс}^-)]^+$ и $[Co_s^{2+}H_3B^\pm(H_2B_{адс}^-)]^+$.

6. Показано, что цвиттер-ионная форма эриохрома чёрного Т принимает участие в образовании каталитически активного комплекса в системе «кобальт (II) – эриохром чёрный Т» $[Co_s^{2+}H_3B^\pm(H_2B_{адс}^-)]^+$.

7. На основании поискового исследования каталитических токов электрохимического восстановления системы «никель (II) – эриохром чёрный Т» в режиме адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде показана их пригодность для вольтамперометрического определения ионов никеля (II).

**Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах,
рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов
диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук:**

1. Абрамова, Н.С. Вольтамперометрическое изучение комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром чёрный Т» / Н.С. Абрамова, О.Е. Рувинский, Н.К. Стрижов // Вестник ТвГУ. Химия. – 2015. – №2. – С. 130 – 140.

2. Рувинский, О.Е. Электрокатализ и комплексообразование в системах «кобальт (II), никель (II) – эриохром чёрный Т» / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, №3. – С. 45 – 49.

3. Рувинский, О.Е. Некоторые вопросы теории адсорбционно-каталитической вольтамперометрии / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова, В.Н. Сирко // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т58, №7. – С. 726 – 727.

Публикации в других изданиях:

4. Рувинский, О.Е. Электрокаталитические реакции кобаламинов и их аналогов на ртутном электроде / О.Е. Рувинский, Л.В. Ненашева, Н.С. Абрамова, В.Н. Сирко // *Материалы VII Международного Фрумкинского симпозиума «Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология»*, Москва, 2000. – С.376–377.
5. Рувинский, О.Е. Вольтамперометрические характеристики системы никель (II) – эриохром чёрный Т на ртутном каплюющем электроде / О.Е. Рувинский, Л.В. Ненашева, Н.С. Абрамова, В.Н. Сирко // *Материалы симпозиума. Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии «ТЭАХИВ-2000»*, Томск, 2000. – С. 297–298.
6. Рувинский, О.Е. Электрокаталитический эффект эриохрома чёрного Т в полярографии ионов никеля (II) / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова, В.Н. Сирко / *Материалы Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ–2002»*, Москва, 2002. – С. 120.
7. Рувинский, О.Е. Электрокапиллярные явления в электрокаталитических системах «металл-лиганд» при катализе адсорбированным лигандом / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова, Л.В. Ненашева // *Материалы Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»*, Иваново, 2002. – С. 7–9.
8. Рувинский, О.Е. Проблемы комплексообразования в приэлектродном слое в полярографической каталитиметрии / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова // *Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика – 2005»*, Екатеринбург, 2005. – С. 119.
9. Рувинский, О.Е. Поверхностное комплексообразование как фактор адсорбционно-электродного концентрирования / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова // *«Аналитика России»: Материалы II Всероссийской конференции с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова)*, Краснодар, 2007. – С. 94–95.
10. Рувинский, О.Е. Особенности вольтамперометрии систем кобальт (II), никель (II) – эриохром чёрный Т / О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова // *Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева)*, Краснодар, 2009. – С. 417.

Подписано в печать «__» _____ 2017 г.

Печать цифровая. Формат 60×84 1/16.

Бумага тип. № 1. Гарнитура «Times New Roman». Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 120 экз. Заказ № 2173.2 Издательско-полиграфический центр КубГУ
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.