

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОТУОГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, В.И. Чернов*, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова*, А.С. Кабакаев

Томский политехнический университет

*ООО «НПП «Томьаналит»

E-mail: gnoskova@mail.ru

Изучены свойства композитных твердых углеродных электродов из промышленно выпускаемого полиэтиленового концентрата технического углерода и ансамблей нерегулярно расположенных золотых микро/нанозлектродов на их подложке. Выявлены параметры концентрата, влияющие на аналитические характеристики электродов. Электроды просты в изготовлении и обладают высокими чувствительностью и стабильностью в течении длительного времени работы (не менее 14 дней). Электрод в виде золотого микроэлектродного ансамбля можно использовать для определения мышьяка, меди, селена, ртути на уровне 10^{-4} мг/л методом инверсионной вольтамперометрии, железа и хрома методом прямой вольтамперометрии на уровне 10^{-3} мг/л.

Ключевые слова:

Композитный электрод, золотой микроэлектродный ансамбль, вольтамперометрия.

Key words:

Composite electrode, gold microelectrode ensemble, voltammetry.

В последние годы растет число публикаций по применению наночастиц в электроанализе, что связано с их уникальными свойствами, отличающимися от свойств объемного материала [1, 2]. Наиболее ярким примером этого является золото. В то время как массивное золото является относительно неактивным металлом, нанокристаллиты золота проявляют высокую каталитическую активность. Наночастицы золота часто используются в производстве сенсоров и биосенсоров из-за своей химической стойкости к большинству реагентов, высокой скорости переноса электрона в гетерогенных реакциях, каталитической активности, более широкой области рабочих потенциалов по сравнению с платиной и способности к образованию самоорганизующихся монослоев [3–5].

Особый интерес представляют электроды, модифицированные микро/наночастицами золота, которые имеют характеристики, желательные для электрохимических сенсоров и присущие микроэлектродным ансамблям: ускоренный массоперенос аналита к поверхности; высокое отношение сигнал-помеха, слабая чувствительность к омическому падению напряжения и возможность работы с двух-электродной системой в сильно разбавленных растворах электролитов и неэлектролитов [6–8]. Методы изготовления электродов в форме золотых микроэлектродных ансамблей, их свойства и примеры практического применения описаны в ряде обзоров [9–11]. Многие из авторов статей, посвященных микроэлектродным ансамблям, отмечают, что их изготовление является задачей, трудно реализуемой в лабораторных условиях. Данная проблема может быть решена путем электроосаждения золота на микро/наноструктурированную углеродсодержащую подложку, в качестве которой могут быть использованы твердые композитные электроды [12, 13].

Наиболее часто применяемая классификация композитных электродов приведена в работе [14].

Тенденции и достижения последних 10 лет по изготовлению и применению в вольтамперометрии композитных электродов рассмотрены в обзорах [15–18]. Однако до сих пор не решен ряд вопросов, препятствующих серийному производству композитных электродов, предназначенных для изготовления на их основе в лабораторных условиях электродов в виде микроэлектродных ансамблей, имеющих стабильный электрохимический отклик. Одной из причин этого является то, что композиты, применяемые для изготовления электродов, составлялись в лабораторных условиях и имели или короткий срок службы (от одной пробы до одного дня), или нестабильные характеристики.

Цель данной работы – изучить свойства долгоживущих электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей на углеродсодержащей твердой композитной подложке. Для получения стабильных характеристик таких электродов в качестве композита исследованы промышленно выпускаемые полиэтиленовые концентраты технического углерода. Ранее для изготовления композитных электродов они не применялись. Для изготовления электродов нами использован метод «литья по давлению», относящийся к одному из наиболее распространенных технологических процессов [19]. Это позволяет организовать серийный выпуск композитных электродов и массовое применение в лабораториях электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей на их основе.

Экспериментальная часть

В работе использовали компьютеризированный вольтамперометрический анализатор TA-Lab производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск), позволяющий реализовать различные режимы изменения потенциала со скоростью от 2 до 300 мВ/с, проводить измерения одновременно в трех закрытых кварцевых ячейках и пропускать ток азота или озона через электрохимические ячейки. Диапазон

измеряемых токов: от 0,02 до 3 мА. Рабочие электроды – графитовый импрегнированный электрод производства ООО НПП «Томьяналит» или углеродный композитный твердый электрод (УКЭ) в виде золотых микроэлектродных ансамблей (Au–МЭА), изготовленных по описанным ниже методикам. Электрод сравнения – хлоридсеребряный в 1 М КСl, вспомогательный – платиновый или другой хлоридсеребряный электрод. При регистрации вольтамперограмм использовали постоянную и дифференциальную импульсную формы развертки потенциала с варьированием времени интегрирования от 1 до 200 мс. При необходимости преобразования аналитического сигнала, регистрируемого на вольтамперограмме в виде волны тока, дополнительно применяли режим первой производной $dI/dE - E$, где аналитический сигнал наблюдается в форме пика.

Применяемые реактивы были квалификации «ос.ч.» или «х.ч.», для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду. Рабочие растворы элементов готовили разбавлением аттестованных смесей с содержанием элементов от 0,10 до 100 мг/л. Аттестованные смеси элементов готовили путем последовательного разбавления государственных стандартных образцов с аттестованным значением концентрации 1000 или 100 мг/л и относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %. Изучение поверхности Au–МЭА проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM-515 при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Для изготовления углеродного композитного твердого электрода (УКЭ) в качестве композита использовали промышленно выпускаемый полиэтиленовый концентрат технического углерода, состоящий из 30 % технического углерода марки N220 с размером частиц 24...33 нм (соответствует стандарту американского общества испытания материалов Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products ASTM D1765) и 70 % термостабилизированного полиэтилена высокого давления марки 15803-020 по ГОСТ 16337-77. При выборе оптимального композиционного материала для изготовления УКЭ дополнительно использовали полиэтиленовые концентраты технического углерода с содержанием углерода 20; 40 и 50 %, а также полиэтиленовые концентраты технического углерода других марок (П234; П245, ацетиленовая сажа).

Углеродные композитные твердые электроды изготавливали на литьевой машине вертикального типа (давление до 143 кгс/см², объем впрыска 125 см³) по следующей методике. Предварительно на литьевой машине из полиэтилена низкого давления отливали электродные корпуса длиной 60 мм, внутренним диаметром 3,9 мм, толщиной 0,55 мм (рис. 1, а). Устанавливали в пресс форму литьевой машины четыре электродных корпуса. В каждый корпус помещали токоотводящий контакт из коррозионноустойчивой стали диаметром

1 мм. Полиэтиленовый концентрат технического углерода помещали в шнек литьевой машины и расплавляли при температуре 160 °С. Расплавленный концентрат под действием поршня впрыскивали через литниковые каналы в электродные корпуса под давлением 65 кг/см². Концентрат выдерживали в электродных корпусах под давлением 2 мин. без дополнительного нагревания. Охлаждали пресс-форму и вынимали из нее готовые электроды (рис. 1, б). Поверхность приготовленных электродов срезали специальным резакком (1...2 мм). Полученную рабочую поверхность в форме диска (диаметр 3,9 мм) не шлифовали. Готовые УКЭ хранили закрытыми защитными колпачками (рис. 1, в).

Электроды в виде золотых микроэлектродных ансамблей (Au–МЭА) готовили путем электролиза раствора золотохлористоводородной кислоты концентрации 0,002...0,005 моль/л в течение определенного времени (от 2 до 300 с) в режиме заданного тока (от 0,02 до 1 мА) или заданного потенциала (от –0,2 до 0,2 В) без перемешивания раствора. Условия электроосаждения золота выбирали в зависимости от дальнейшего применения получаемого Au–МЭА. Регенерацию Au–МЭА проводили путем срезания слоя композита (1...2 мм) специальным резакком с последующим электрохимическим нанесением золота.

Электроактивную площадь поверхности электрода определяли в соответствии с методикой, приведенной в статье [20]. Для расчетов использовали пик восстановления монослоя оксида золота, регистрируемый на катодной ветви циклической вольтамперограммы.

Результаты и обсуждения

Поверхность УКЭ представляет собой полиэтиленовую основу с распределенными в ней микрочастицами проводящего материала – технического углерода (рис. 2). Количество полиэтилена в объеме электрода превосходит количество углерода, а производители используемого для изготовления электрода концентрата гарантируют равномерное распределение частиц углерода в полиэтиленовой матрице. Это дает основание предположить, что если обеспечить условия литья УКЭ, не изменяющие физико-химические характеристики концентрата углерода, то поверхность УКЭ будет иметь упорядоченную структуру, которую можно рассматривать как ансамбль углеродных микроэлектродов. Для улучшения селективности и чувствительности УКЭ, а также увеличения возможностей их применения в качестве электроаналитических датчиков использовали метод модифицирования поверхности электродов путем электроосаждения микро/наночастиц золота.

Путем электрохимического осаждения золота на поверхность УКЭ можно создавать широкий спектр ансамблей золотых микроэлектродов различных размеров, формы и плотности распределения. [2]. Контролируя такие параметры электро-

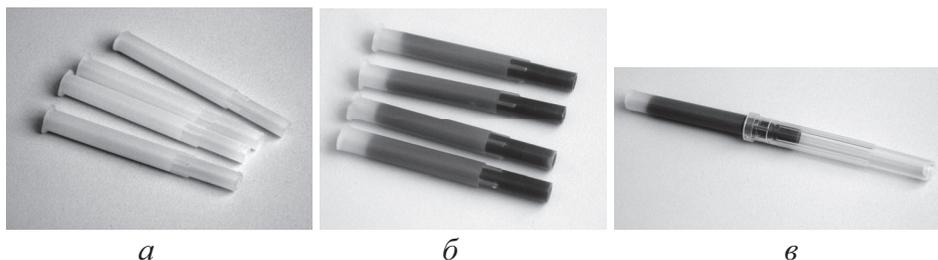


Рис. 1. Внешний вид: а) корпуса УКЭ; б) УКЭ; в) УКЭ в защитном колпачке

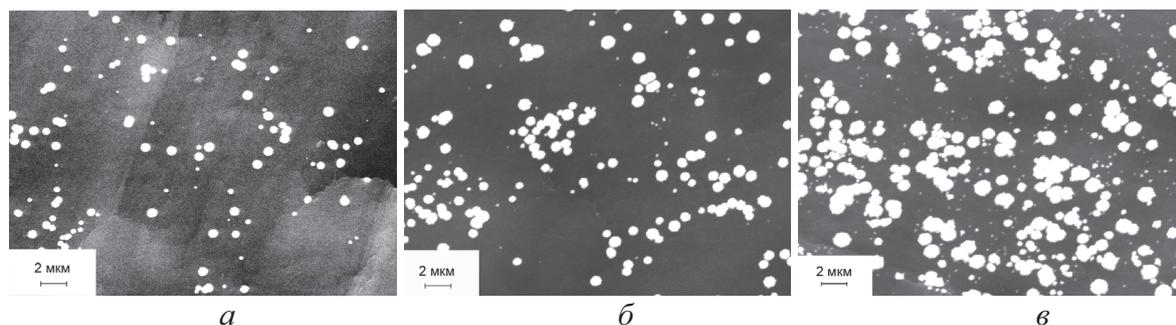


Рис. 2. Фотография поверхности Au-МЭА, сформированного путем электролиза раствора 0,005 М золотохлористоводородной кислоты ($E_3 = -0,1$ В) в течение: а) 10; б) 40; в) 200 с

осаждения, как потенциал (или ток), концентрацию и уровень перемешивания модифицирующего раствора золота (III), можно получать ансамбли золота на УКЭ с воспроизводимой структурой поверхности и размером золотых микроэлектродов от 100 до 2000 нм (рис. 2).

Данный метод прост, воспроизводим и не требует применения дорогих технологий или специализированного оборудования. Его легко осуществить на вольтамперометрическом анализаторе, применяемом для проведения измерений.

Качество работы МЭА (чувствительность, форма сигнала, отношение сигнал/помеха) зависит от структуры его поверхности, главным образом, от размеров микроэлектродов и расстояния между ними. В оптимальном случае каждый электрод должен «работать» изолированно с максимальным «истощением» раствора вблизи поверхности электрода [10]. При формировании Au-МЭА на поверхности углеродсодержащих электродов частицы золота осаждаются на частицах углерода. Помимо условий электроосаждения влияние на размер и плотность распределения золотых микроэлектродов оказывает структура подложки, в том числе форма частиц сажи композитного углеродсодержащего электрода, количество и характер распределения углеродных частиц на поверхности.

На рис. 3 представлен вид вольтамперограмм мышьяка, полученных на двух видах модифицированных золотом дисковых углеродсодержащих электродов: импрегнированных графитовых (рис. 2, а, б) и УКЭ (рис. 2, в). Геометрическая поверхность графитового и УКЭ имеет площадь 0,13 и 0,11 см² соответственно. Для сравнения воспроизводимости анодных пиков мышьяка регистрировали по три вольтамперограммы в фоновом ра-

створе и в растворах с добавками мышьяка (III). Условия нанесения золота на один графитовый электрод (рис. 3, а) соответствуют рекомендуемым ГОСТ Р 51962-2002 и позволяют получить золотую пленку на поверхности электрода. Условия нанесения золота на второй графитовый электрод (рис. 2, б) и УКЭ (рис. 2, в) позволяют формировать поверхность электрода в виде золотого микроэлектродного ансамбля с близкой по площади активной золотой поверхностью (0,015 и 0,014 см²).

Как видно из рис. 3, Au-МЭА, сформированный на УКЭ (рис. 3, в), обеспечивает лучшие воспроизводимости и отношение тока пика мышьяка к фоновому току (сигнал-помеха), а, соответственно, и более низкий предел обнаружения мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. Электрод в виде Au-МЭА, сформированный на графитовом электроде (рис. 3, б), по сравнению с золотым пленочным графитовым электродом (рис. 3, а) позволяет получить более высокий ток пика мышьяка, благодаря ускоренному массопереносу ионов мышьяка к золотой поверхности, организованной в виде ансамбля микроэлектродов. Однако в электрохимический отклик данного электрода существенный вклад вносят процессы, протекающие на электрохимически активной графитовой поверхности, незанятой золотом, что приводит к увеличению остаточного тока и ухудшению воспроизводимости тока окисления мышьяка.

В процессе проведенных исследований по применению Au-МЭА для определения мышьяка, меди, ртути и селена было установлено, что существенное влияние на характеристики аналитических сигналов данных элементов оказывают условия получения УКЭ, а также качество и состав композита, используемого для их изготовления.

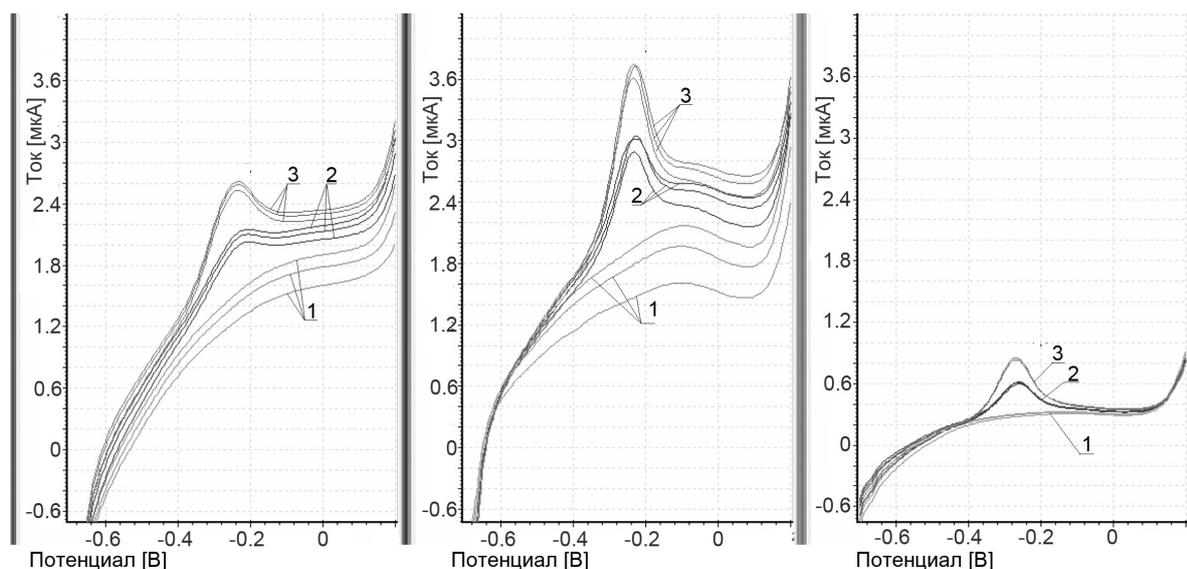


Рис. 3. Вид вольтамперограмм фонового раствора $0,005\text{ M HCl}$ и этого же раствора с добавками $\text{As}(3+)$ $5,0$ и 10 мкг/л ($E_s = -0,8\text{ В}$; $t_{\text{н}} = 15\text{ с}$) на: а) золотопленочном графитовом электроде; б) Au-MЭА на графитовом электроде; в) Au-MЭА на УКЭ

Электрические свойства композитов с углеродными наполнителями определяют структура и свойства технического углерода (размер частиц и их структурность, степень окисленности поверхности и др.), а также технология получения композиций. Влияние типа полимерной матрицы на электропроводность композитов сказывается через интенсивность разрушения структуры технического углерода при переработке, зависящую от вязкости расплава матрицы. К факторам, влияющим на аналитические характеристики электрода, изготовленного из углеродсодержащего композита, относятся соотношение углерод-полиэтилен в исходном композите, электропроводность, температура плавления и текучесть расплава композита. Характеристики полимерной основы и частиц углерода должны обеспечивать равномерное распределение углерода в объеме композита с минимальной агрегацией; электропроводность; сохранение характеристик композита после его плавления и впрыскивания в корпус электрода.

Лучшие электроды были получены при создании композита из полиэтилена высокого давления и технического углерода марки N220. Как известно из литературы, в среде полимерной матрицы частицы активного наполнителя способны образовывать агрегаты различной конфигурации и их форма зависит, в частности, от структуры поверхности отдельных частиц. Структура углеродных частиц марки N220 обеспечивает их равномерное распределение в объеме полиэтиленовой матрицы с минимальной агрегацией (рис 2). Высокая дисперсность углеродных частиц марки N220 (удельная поверхность $111\text{ м}^2/\text{г}$, размер $24...33\text{ нм}$), а также малое количество примесей в них (менее $1,1\%$) позволяют получать проводящие полиэтиленовые композиты с содержанием углерода от 20% . Такое низкое со-

держание углерода трудно осуществимо при использовании большинства других его марок, а также ацетиленовой сажи (удельная поверхность $60\text{ м}^2/\text{г}$; размер частиц $46...52\text{ нм}$). Полиэтилен высокого давления устойчив к действию воды, не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами нейтральных, кислых и основных солей, органическими и неорганическими кислотами. Это обеспечивает инертное окружение микроэлектродов в ансамбле и позволяет получать электрохимический отклик, связанный с процессами, протекающими только на микроэлектродах.

С целью получения электрода в форме Au-MЭА с оптимальными аналитическими характеристиками в качестве композита для изготовления УКЭ были опробованы промышленно выпускаемые полиэтиленовые концентраты с содержанием технического углерода 20 ; 30 ; 40 и 50% . Увеличение количества углерода в концентрате приводит к увеличению тока пиков мышьяка, ртути, меди, селена, но при этом ухудшаются соотношение сигнал-помеха и воспроизводимость токов пиков, рис. 4.

Лучшие аналитические характеристики многих элементов были получены для электродов в виде Au-MЭА на подложке УКЭ содержащего 30% углерода. При увеличении содержания углерода уменьшается расстояние между микроэлектродами в ансамбле, что приводит к слиянию диффузионных слоев отдельных микроэлектродов и, как следствие, уменьшению чувствительности определения (отношение сигнал/помеха уменьшается). Снижение количества углерода в подложке Au-MЭА до 20% приводит к уменьшению токов регистрируемых пиков определяемых элементов. Это может быть объяснено увеличением расстояния между микроэлектродами и уменьшением их общего количества (при этом следует иметь в виду, что при

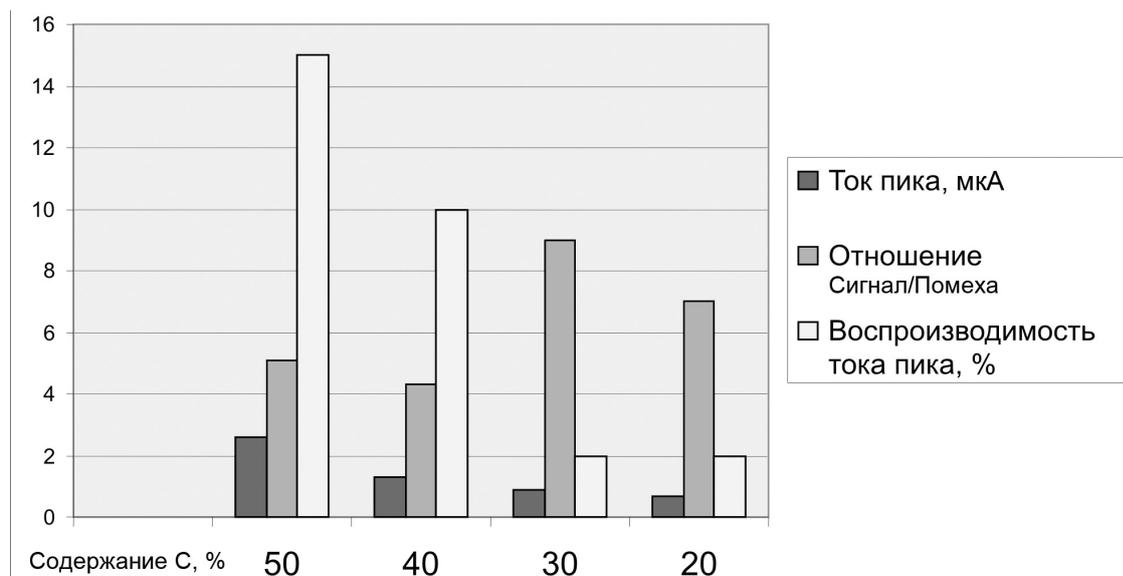


Рис. 4. Влияние процентного содержания технического углерода в композитной подложке на характеристики аналитического сигнала мышьяка, регистрируемого на электродах в виде Au-МЭА

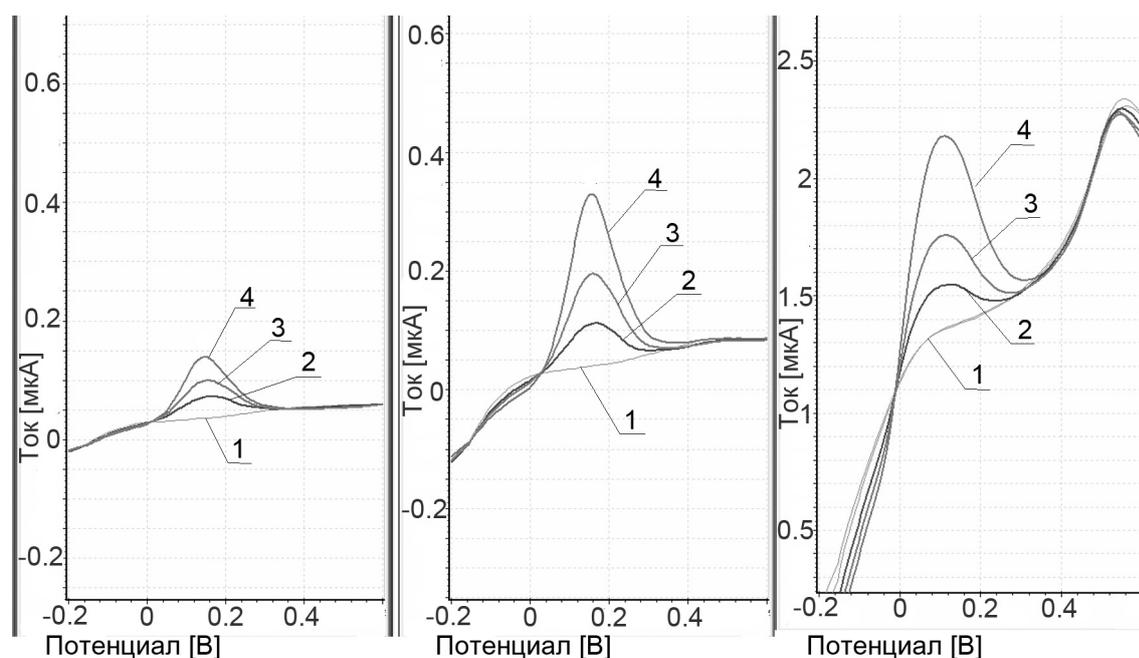


Рис. 5. Вид вольтамперограмм фонового раствора 0,02 М HClO_4 и этого же раствора с добавками As(III) : 2,0; 4,0; 8,0 мкг/л на Au-МЭА, сформированного путем электролиза раствора 0,005 М золотохлористоводородной кислоты ($E_s = -0,1$ В) в течение а) 10; б) 40; в) 200 с. Условия электроконцентрирования: $E_c = -1,2$ В; $t_c = 40$ с

формировании микроэлектродного ансамбля не все частицы углерода покрываются золотом), а также увеличением сопротивления УКЭ прохождению тока.

По чувствительности определения мышьяка, меди, ртути, селена электроды в виде Au-МЭА, сформированные на УКЭ с содержанием углерода 20 %, не уступают электродам в виде Au-МЭА на подложке с 30 % углерода. Однако меньшая

площадь активной поверхности Au-МЭА, сформированного на подложке с меньшим содержанием углерода, приводит к ее более быстрому насыщению при электроконцентрировании аналита и наличию предельного тока на градуировочных кривых. Это сужает область определяемых концентраций элементов. Поэтому для изготовления УКЭ был выбран полиэтиленовый концентрат с содержанием технического углерода 30 %.

Таблица 1. Применение электродов в виде Au–МЭА для определения элементов методами инверсионной и прямой вольтамперометрии

Аналит	Метод анализа	Параметры формирования Au–МЭА	Фоновый раствор	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	Предел обнаружения (3 σ -критерий), мкг/л
As(3+)	ИВА	$E_{\text{н}}=-0,1$ В; $t_{\text{н}}=40$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,005$ М	0,4 М Na ₂ SO ₃	0,05...100	0,02
Hg(2+)	ИВА	$I_{\text{н}}=0,05$ мА; $t_{\text{н}}=30$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,0025$ М	0,02 М HNO ₃ + 0,002 М KCl	0,08...10	0,05
Cu(2+)	ИВА	$E_{\text{н}}=0,1$ В; $t_{\text{н}}=60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,005$ М	0,01 М HCl	0,02...100	0,007
Se(4+)	ИВА	$I_{\text{н}}=0,05$ мА; $t_{\text{н}}=60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,0025$ М	0,003 М H ₃ Cit	0,05...0,1	0,02
Fe(3+)	КатВА	$E_{\text{н}}=0$ В; $t_{\text{н}}=45$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,0025$ М	0,05 М HCl	2...500	0,7
Cr(6+)	АнВА	$E_{\text{н}}=0$ В; $t_{\text{н}}=50$ с; $C_{\text{HAuCl}_4}=0,0025$ М	0,03 М HNO ₃	2...400	0,8

Увеличение времени электроконцентрирования или концентрации золота (III) в модифицирующем растворе приводит к увеличению размеров микроэлектродов и их более близкому расположению на поверхности УКЭ. В соответствии с изменением структуры Au–МЭА изменяется вид вольтамперограмм, регистрируемых на таких электродах (рис. 5).

Оптимальные условия формирования электродов в виде Au–МЭА зависят от его назначения. С применением этих электродов разработаны способы определения мышьяка, ртути, селена, меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА); хрома и железа методом прямой вольтамперометрии (ВА). В табл. 1 представлены параметры формирования Au–МЭА на УКЭ, позволяющие проводить определение элементов с максимальной чувствительностью. Время работы таких электродов с сохранением аналитических характеристик составляет от двух недель до трех месяцев в зависимости от площади активной поверхности и значений рабочих потенциалов.

Площадь активной золотой поверхности электродов в виде Au–МЭА, сформированных в оптимальных условиях, составляет 0,010...0,018 см². Для приблизительной оценки количества микроэлектродов в ансамбле проводили непосредственный подсчет частиц золота на определенной площади поверхности с применением фотографий поверхности Au–МЭА (рис. 2), а также сравнивали экспериментальные токи окисления ферроцианида и теоретический ток на один микроэлектрод. Расчеты показали, что на поверхности Au–МЭА с площадью активной поверхности 0,015 см² может быть расположено до 10⁵ микроэлектродов. Циклические вольтамперограммы, регистрируемые на Au–МЭА в 1 мМ растворе ферроцианида калия, имеют вид волн без четких пиков, что характеризует электроды как случайный массив микроэлектродов. Высота волны пропорциональна скорости развертки потенциала в степени 0,3, что соответствует смешанному типу диффузии и указывает на случайное распределение микроэлектродов на поверхности

электродов [6]. Это согласуется с изображениями поверхности Au–МЭА, полученными на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).

Au–МЭА позволяют регистрировать вольтамперограммы с высокой воспроизводимостью 1...2 % даже при токах порядка нА. Электроды устойчивы в работе. При снижении активности такие электроды легко регенерируются электрохимической обработкой путем наложения последовательных импульсов напряжения в катодной и анодной областях. Особенностью электродов в виде Au–МЭА является возможность их применения в сильноразбавленных растворах электролитов 0,001...0,01 М. Несмотря на высокое сопротивление (до 5 кОм), электроды в виде Au–МЭА позволяют регистрировать малые токи на уровне нА без искажения формы вольтамперограмм.

Таблица 2. Область рабочих потенциалов электродов в виде Au–МЭА с площадью электроактивной золотой поверхности 0,015±0,005 см² при ограничении по току 1 мкА и обескислороживании растворов продувкой азотом

Электролит, 0,01 М раствор	Область потенциалов, В
HClO ₄	-0,7...1,3
H ₂ SO ₄	-0,7...1,3
HCl	-0,7...0,7*
H ₃ Cit	-0,7...1,5
KNO ₃	-1,6...1,3
Na ₂ SO ₃	-1,7...0,3**
KNaHPO ₄	-1,8...1,6
Na ₃ Cit	-1,8...1,5
KOH	-1,6...0,2*
KOH+Na ₂ SO ₃	-1,4...0,2*

*Окисление золота.

**Окисление электролита.

В табл. 2 показаны области рабочих потенциалов для Au–МЭА. В аналитической практике применения электродов в виде Au–МЭА хорошо зарекомендовали себя в слабокислых растворах. В нейтральных и щелочных растворах на поверхности электродов могут образовываться домонослойные

оксиды золота [21], что проявляется в появлении токов окисления, которые могут затруднять выделение и определение величины аналитического сигнала определяемого элемента. Диапазон рабочих потенциалов электродов в виде Au–МЭА в катодной области ограничен разрядом иона водорода (или воды), а в анодной – анодным растворением золота в растворах, образующих прочные комплексы с ионами золота.

Выводы

Изучены свойства углеродсодержащих твердых композитных электродов, изготовленных из полиэтиленового концентрата технического углерода методом «литья под давлением». Композитные электроды могут служить альтернативой широко

применяемым стеклоуглеродным, углеситалловым, импрегнированным графитовым электродам, а также применяемым за рубежом электродам из допированного бором алмаза. Преимуществом углеродсодержащих твердых композитных электродов является легкость обновления поверхности, а также возможность создания на их основе долгоживущих электродов в виде золотых микроэлектродных ансамблей. Электроды в виде золотых микроэлектродных ансамблей обладают высокими стабильностью и чувствительностью определения мышьяка, меди, селена, ртути методом инверсионной вольтамперометрии; железа и хрома – методом прямой вольтамперометрии и могут быть использованы для определения этих элементов в водах, пищевых продуктах, почвах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murray R.W. Nanoelectrochemistry: metal nanoparticles, nanoelectrodes, and nanopores // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2688–2720.
- Campbell F.W., Compton R.G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 396. – № 1. – P. 241–259.
- Меретуков М.А. Золото: химия, минералогия, металлургия. – М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2008. – 528 с.
- Daniel M.C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – № 1. – P. 293–346.
- Wu C.-S., Fu-Ken Liu F.-K., Fu-Hsiang Ko F.-H. Potential role of gold nanoparticles for improved analytical methods: an introduction to characterizations and applications // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 399. – № 1. – P. 103–118.
- Belding S.R., Campbell F.W., Dickinson E.J.F., Compton R.G. Nanoparticle-modified electrodes // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2010. – № 12. – P. 11208–11221.
- Orozco J., Fernández-Sánchez C., Jiménez-Jorquera C. Ultramicroelectrode array based sensors: a promising analytical tool for environmental monitoring // *Sensors.* – 2010. – № 10. – P. 475–490.
- Zoski C.G., Wijesinghe M. Electrochemistry at ultramicroelectrode arrays and nanoelectrode ensembles of macro- and ultramicroelectrode dimensions // *Israel Journal Chemistry.* – 2010. – V. 50. – № 3. – P. 347–359.
- Xie X., Stueben D.S., Berner Z. The application of microelectrodes for the measurements of trace metals in water // *Analytical Letters.* – 2005. – V. 38. – № 14. – P. 2281–2300.
- Compton R.G., Wildgoose G.G., Rees N.V., Streeter I., Baron R. Design, fabrication, characterisation and application of nanoelectrode arrays // *Chemical Physics Letters.* – 2008. – V. 459. – № 1. – P. 1–17.
- Huang X.-J., O'Mahony A.M., Compton R.G. Microelectrode Arrays for Electrochemistry: Approaches to Fabrication // *Small.* – 2009. – V. 5. – № 7. – P. 776–788.
- Wallace G.G., Chen J., Li D., Moulton S.E., Razal J.M. Nanostructured carbon electrodes // *J. Mater. Chem.* – 2010. – № 20. – P. 3553–3562.
- McCreery R.L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – № 7. – P. 2646–2687.
- Tallman D.E., Petersen S.L. Composite electrodes for electroanalysis – Principles and applications // *Electroanalysis.* – 1990. – № 2. – P. 499–510.
- Stozhko N.U., Malakhova N.A., Fyodorov M.V., Brainina K.Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. P. II. Composite and microelectrodes // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – № 12. – P. 1219–1230.
- Navratil T., Berek J. Analytical Applications of Composite Solid Electrodes // *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* – 2009. – V. 39. – № 3. – P. 131–147.
- Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vytrás K. Carbon paste electrodes in the new millennium // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2009. – V. 7. – № 4. – P. 598–656.
- Privett B.J., Shin J.H., Schoenfish M.H. Electrochemical Sensors // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82. – № 12. – P. 4723–4741.
- Мэллой Р.А. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением. – СПб.: Профессия, 2006. – 512 с.
- Trasatti S., Petri A. Real surface area measurements in electrochemistry // *Pure & Appl. Chem.* – 1991. – V. 63. – № 5. – P. 711–734.
- O'Mullane A.P., Ippolito S.J., Sabri Y.M., Bansal V., Bhargava S.K. Premonolayer Oxidation of Nanostructured Gold: An Important Factor Influencing Electrocatalytic Activity // *Langmuir.* – 2009. – V. 25. – № 6. – P. 3845–3852.

Поступила 11.03.2011 г.