

На правах рукописи

Перевезенцева Дарья Олеговна

**Влияние предварительного электролиза раствора фонового электролита в
анодной камере мембранного электролизера на аналитические сигналы в
вольтамперометрии и спектрофотометрии**

02.00.02 — аналитическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Томск 2006

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор химических наук,
профессор Карбаинов Ю.А.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук,
профессор Ковалева С.В.

кандидат химических наук,
доцент Стась И.Е.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Тюменский государственный
нефтегазовый университет. Институт
нефти и газа.

Защита диссертации состоится 20 декабря 2006 г. в 16.30 на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 Томского политехнического университета по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан « » ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук



Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время основные направления вольтамперометрических работ в мировой практике – это повышение чувствительности метода рутинного анализа вод, продуктов питания, биологических объектов и т.д., снижение предела обнаружения и уменьшение погрешности анализа. Для этого используют оптимизацию условий пробоподготовки, модифицирование поверхности индикаторных электродов, автоматизацию обработки аналитических сигналов. В большинстве случаев процесс пробоподготовки является достаточно длительной стадией в анализе, влияющей на метрологические характеристики методики анализа, поэтому он постоянно совершенствуется. В пробоподготовке в настоящее время широко применяют прием наложения внешних физических полей – ультразвука (**УЗ**), ультрафиолетового облучения (**УФ**), электрического и магнитного полей, для интенсификации характерных для нее процессов. Электрохимическая пробоподготовка проб природных и сточных вод позволяет увеличить чувствительность определения элементов Cd, Cu, Pb в вольтамперометрии (**ВА**). Однако этот способ пробоподготовки не позволяет проводить определение Cd, Cu, Pb из проб малого объема (1– 50 см³). Данная работа посвящена совершенствованию электрохимической пробоподготовки в ВА путем предварительного электролиза (**ПЭ**) раствора фоновых электролитов; подготовки поверхности индикаторного электрода, расширению возможностей ПЭ раствора в спектрофотометрии. Полученные при этом результаты планируется использовать в ВА и спектрофотометрии. Изучение закономерностей влияния ПЭ фоновых электролитов на аналитические сигналы (**АС**) элементов является актуальным и представляет научный интерес, а поиск способа анализа проб малого объема практический интерес.

Цель работы: на примере водных растворов хлорида калия изучить закономерности влияния его ПЭ переменным асимметричным током в мембранном электролизере на аналитические сигналы в ВА и спектрофотометрии.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- В растворе фоновых электролитов KCl после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера на примере Cu (II) и Cd (II) изучить их АС в отсутствие поверхностно-активных веществ (**ПАВ**) методами инверсионной вольтамперометрии (**ИВА**) и катодной вольтамперометрии (**КВА**) и предложить рабочие условия ПЭ раствора KCl в мембранном электролизере.
- Исследовать факторы, влияющие на повторяемость АС Cd (II), Cu (II) в ВА:
 - смачиваемость поверхности ртутно-пленочного электрода (**РПЭ**) раствором KCl после его ПЭ;
 - степень заполнения поверхности РПЭ хлорид-ионами из водного раствора электролита KCl после его ПЭ в мембранном электролизере.
- Решить соответствующую краевую задачу после ПЭ фоновых электролитов в анодной камере мембранного электролизера с оценкой влияния различных факторов на АС элементов в КВА и в ИВА, рассмотреть количественные

критерии согласия теории с опытом, способы оценки кинетических параметров электрохимической стадии в КВА.

– Предложить рабочие условия последовательной подготовки поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ в анодной камере мембранного электролизера для последующего ВА-определения Cd (II) в водных пробах.

– Исследовать принципиальную возможность использования изменения оптической плотности УФ-спектра поглощения раствора KCl в качестве теста на эффект от его ПЭ раствора в мембранном электролизере, а также возможность использования этих растворов в качестве поглотительных при спектрофотометрическом определении фенола в воздухе.

Положения, выносимые на защиту

– Параметры АС Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА в растворе фонового электролита KCl после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера с учетом смачиваемости поверхности РПЭ раствором KCl после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера; исследования адсорбционных свойств хлорид-ионов, степени заполнения поверхности РПЭ хлорид-ионами в таком растворе.

– Один из возможных механизмов влияния ПЭ растворов фонового электролита в анодной камере мембранного электролизера, соответствующая краевая задача с оценкой влияния различных факторов на АС элемента в ВА и кинетических параметров электрохимической стадии.

– Рабочие условия последовательной подготовки поверхностей подложки и пленки ртути РПЭ в анодной камере мембранного электролизера для ВА-определения Cd (II) в водных пробах.

– Спектр поглощения в УФ-области (**УФС**) раствора KCl как тест на эффект от его ПЭ в мембранном электролизере.

Научная новизна

– Рассмотрена причинно-следственная связь между состоянием раствора после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера и параметрами АС элемента, его характеристическими зависимостями в ВА, а также состоянием раствора после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера и интенсивностью УФС раствора в спектрофотометрии.

– Проведен теоретический анализ закономерностей электроокисления (ЭО) и электровосстановления (ЭВ) элементов в растворе фонового электролита после ПЭ. Получено уравнение для предельного тока элементов в растворе после ПЭ, даны количественные критерии согласия теории с опытом.

– Впервые показано улучшение смачиваемости поверхности РПЭ раствором KCl после его ПЭ, которое возможно обеспечивает улучшение повторяемости аналитических сигналов Cd (II) и Cu (II) в ВА.

Практическая значимость

Способ использования растворов KCl после ПЭ в мембранном электролизере для ВА-анализа.

Рабочие условия подготовки поверхностей подложки РПЭ и ртутной пленки РПЭ в анодной камере мембранного электролизера для определения Cd (II) в ИВА-анализе.

Способ оценки кинетических параметров электрохимической стадии методом КВА в растворе KCl после его ПЭ.

Тест на эффект от ПЭ растворов в мембранном электролизере – вольтамперометрические сигналы Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА и УФ-спектр поглощения раствора KCl.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на международных и всероссийских конференциях: VI Всероссийской конференции “ЭМА–2004” с международным участием (Уфа, 2004); 10th International Conference on Electroanalysis “ESEAC 2004” (Galway, (Ireland), 2004); 8th Korea-Russia International Symposium of science of technology “KORUS–2004” (Tomsk (Russia), 2004); IIth International conference “Trends in Sample preparation 2004” (Seggau-Castle (Austria), 2004); III всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2004); Всероссийской конференции “Аналитика России 2004” (Москва, 2004); VII конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Новосибирск, 2004); Всероссийской научной конференции «Электроаналитика 2005» (Екатеринбург, 2005); 9th Korea-Russia International Symposium of science of technology International symposium “KORUS 2005” (Novosibirsk, (Russia), 2005); 4th International conference “IMA 2005” (Iraclion (Greece), 2005); International congress “ICAS 2006” (Moscow, (Russia), 2006), International conference “Chemistry Chemical Engineering and biotechnology” (Tomsk, Russia), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 18 работ: две статьи в рецензируемых научных журналах, две статьи в трудах симпозиумов, 14 тезисов доклада.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, обсуждения результатов, 6 выводов, списка литературы (156 наименований) и приложения. Работа изложена на 182 страницах, включая 18 таблиц, 38 рисунков

Во введении обоснована актуальность поставленных задач, сформулированы цель работы, положения и результаты, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (глава 1) рассмотрены особенности влияния различных физических воздействий на параметры АС тяжелых металлов в ВА при анализе реальных проб на стадии пробоподготовки. Рассмотрено влияние различных физических воздействий на оптическую плотность спектров веществ в УФ-области. Изложены и систематизированы общие закономерности влияния слабых физических воздействий на состояние (свойства) растворов, описаны достоинства и недостатки известных в литературе признаков и тестов на эффект после ПЭ растворов.

Во второй главе описана применяемая аппаратура, типы электродов, и методика проведения эксперимента.

Третья глава посвящена исследованию АС Cd (II) и Cu (II) в ВА как в растворе KCl после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера, так и после обработки там же поверхности индикаторного электрода. Исследованы

причины улучшения повторяемости АС Cd (II) и Cu (II) в растворе KCl после его ПЭ. Рассмотрены теоретические закономерности процесса ЭВ Cd (II) и ЭО Cu (II) в растворе KCl после ПЭ. Представлены результаты опытной проверки исходных теоретических положений. Предложен способ оценки константы электрохимической стадии ЭВ Cd (II) и в растворе KCl после его ПЭ.

В четвертой главе показана возможность использования УФС раствора KCl в качестве теста на эффект от его ПЭ в мембранном электролизере и исследована возможность использования этого раствора в качестве поглотительного при определении фенола в воздухе спектрофотометрическим методом.

Основное содержание работы

ВА-исследования проведены на серийном полярографе ПУ–1 и анализаторе ТА–2. В качестве тест-объектов использованы кадмий и медь, так как их электрохимическое поведение на поверхности РПЭ достаточно хорошо изучено. В качестве ПАВ использовано стандартное, метрологически аттестованное катионогенное ПАВ цетилпиридиний хлорид (ЦПСи). В качестве индикаторного электрода применяли РПЭ, электрода сравнения – насыщенный каломельный электрод, вспомогательного – стеклографитовый электрод. В качестве фоновых электролитов использовали 0.05 – 0.1 моль·дм⁻³ KCl, pH 1.5 – 2.5 до и после его ПЭ. Исследования смачиваемости поверхности РПЭ растворами KCl до и после его ПЭ проводили по стандартной методике определения смачивания твердых тел. ПЭ раствора KCl однополупериодным переменным электрическим током проводили в камерах проточного мембранного электролизера со скоростью протока через камеры 1.5 – 1.6 см³·мин⁻¹. Подготовку поверхности РПЭ проводили в анодной камере непроточного мембранного электролизера. Раствор KCl, полученный в анодной камере мембранного электролизера (анолит), использовали в качестве фонового электролита в ИВА. Раствор KCl, полученный в катодной камере мембранного электролизера (католит), использовали в качестве модели поглотительного раствора в спектрофотометрии. Спектрофотометрические исследования проведены на спектрофотометре марки СФ–46. В качестве исследуемого объекта в УФ-спектрофотометрии использовали фенол, так как он растворим в воде и поглощает в УФ-области в диапазоне длин волн 210–290 нм.

1. ФОНОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ПОСЛЕ ЕГО ПЭ В АНОДНОЙ КАМЕРЕ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Для изучения состояния системы индикаторный электрод – водная проба после ее ПЭ нами был предложен алгоритм установления причинно-следственных связей между параметрами АС элемента в ВА и состоянием раствора после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера (рис. 1).

Этот алгоритм позволяет осознать, на какой элемент подсистемы в электролизере – состав, структуру, свойства водной пробы, воздействует электрический ток и поле электродов, и как это воздействие отразится на составе, структуре и свойствах любой из контролируемых подсистем в анализаторе, следовательно, и на параметрах АС элемента.

Системный анализ в рамках представленной схемы привел к пониманию того, что аналитические эффекты формируются в простой подсистеме (1), следовательно, необходимо более глубокое изучение подсистем [электрод-электролит] (5), [электрод – электролит – ионы металла] (6). С одной стороны это позволит осознать природу положительных аналитических эффектов после подготовки водной пробы в мембранном электролизере, с другой стороны, позволит изменить порядок проведения анализа путем добавления пробы к раствору фонового электролита после его ПЭ. Такой способ анализа может быть применен для проб малого объема (1–50 см³).

Электролизер		
1 Матрица (KCl)	Состав: активные частицы (Ох, Red)	а
	Структура: H ₂ O - KCl	б
	Свойства: pH , ОБП, η , d , σ , $\pm u$, n , μ , ε , $tg \delta$, T_3 , T_k , $T_{исп}$, ИКС, УФС	в
2 Me ^{z+} + KCl	Состав: Me ^{z+} , [Me(H ₂ O) _i] ^{z+} , 1а	а
	Структура: H ₂ O - KCl - Me ^{z+}	б
	Свойства: D_0^{me} , Z^+ и 1в	в
3 ПАВ + KCl	Состав: форма существования ПАВ (конформации ПАВ, продукты его превращения при электролизе), 1а	а
	Структура: H ₂ O - KCl - ПАВ	б
	Свойства: $D_0^{СПАВ}$, $T_{кр}$, $c_{ккм}$, 1в	в
4 ПАВ + KCl + Me ^{z+}	Состав: [Me(H ₂ O) _i] ^{z+} , [Me(ПАВ) _i] ^{z+} , 2а	а
	Структура: H ₂ O - KCl - ПАВ - Me ^{z+}	б
	Свойства: 1в, 2в, 3в	в
Анализатор		
5 Электрод (Эд) Электролит (Эт)	Структура ЭД/ЭТ: адсорбция Cl ⁻ , H ₂ O, ориентация H ₂ O - ЭД	б
	Свойства: $C_{дэс}$, δ , $\sigma_{эд/эт}$, смачиваемость ПВ ЭД, ПНЗ, $S_{ор}$, $E_{равн}$, заряд ЭД, Ψ_1 , диф. ёмк. кривая, линия ост. тока	в
6 Электрод Электролит Me ^{z+}	Структура: Эд/Эт: адсорбция Me ²⁺ -Cl ⁻ -H ₂ O	в
	Свойства: 5в, k_e , α , n_e , k_p , k_p , E_p , β , n_a , $b_{1/2}$, I_p , $f_1(\tau_3)$, I_p , $f_2(E_3)$, I_p , $f_3(c_{Me}^{z+})$	
7 Электрод Электролит ПАВ	Состав: [ПАВ] ⁸	а
	Структура ЭД/ЭТ: адсорбция ПАВ, ориентация ПАВ - ЭД, 5б	б
	Свойства: 5в	в
8 Электрод, электролит, Me ^{z+} , ПАВ	Состав: [Me (ПАВ) _i] ^{z+}	а
	Структура Эд/Эт: 5б, 6б, 7б	б
	Свойства: 6в, 7в, I_p , $f_4(c_{ПАВ})$, E_p , $f_5(c_{ПАВ})$	в

Рис. 1 Набор параметров, характеризующий возможные изменения в системе водная проба после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера – индикаторный РПЭ. Анализатор – электрохимическая ячейка в вольтамперометрическом методе; а – состав, б – структура, в – свойства

Действительно, предварительные исследования показали (рис. 2), что при использовании фоновых электролитов KCl после их ПЭ также как и после

подготовки водной пробы в мембранном электролизере уменьшается ингибирующее действие ПАВ на АС Cu (II) в ИВА. Следовательно, изучение АС элементов в растворе фонового электролита после ПЭ в отсутствии органических веществ, обладающих поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами, имеет под собой физико-химическое обоснование.

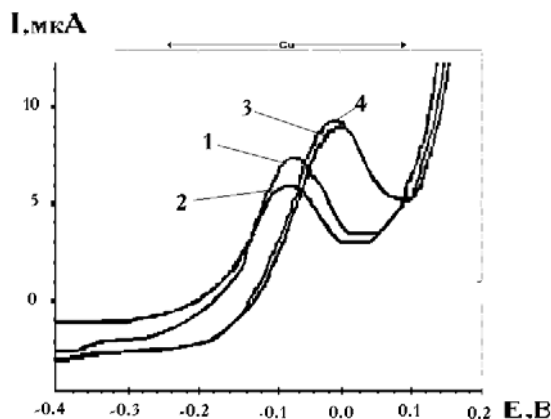


Рис. 2 Вольтамперограммы Cu (II) в ИВА в растворах $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ KCl, pH 2, до (1) и после (3) их ПЭ; в присутствии ЦПСI до (2) и после (4) ПЭ раствора KCl ($i_{об} = 14.7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$). Условия: РПЭ ($s = 0.32 \text{ см}^2$), $E_э = -1.3 \text{ В}$; $\tau_э = 60 \text{ с}$; $w = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, $C_{Cu^{2+}} = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $C_{ЦПСI} = 3.6 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

Показано изменение параметров АС Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА в отсутствии органических веществ, обладающих поверхностно-активными и комплексообразующими свойствами, в растворе KCl после ПЭ (рис. 3).

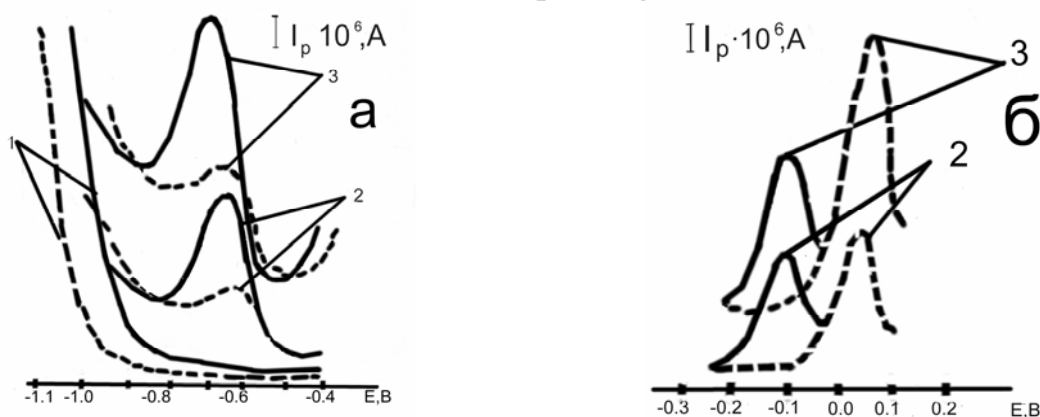


Рис. 3 Вольтамперограммы (а) остаточного тока (1) и Cd (II) (2, 3) в КВА; (б) Cu (II) (2, 3) в ИВА в растворах KCl, pH 2 до (—) и после (---) их ПЭ. Условия: $w = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (2); $80 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (3) а) $C_{KCl} = 0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C_{Cd^{2+}} = 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, РПЭ ($s = 0.32 \text{ см}^2$); б) $C_{KCl} = 0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $C_{Cu^{2+}} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, РПЭ ($s = 0.19 \text{ см}^2$), $E_э = -1.5 \text{ В}$; $\tau_э = 120 \text{ с}$

Как видно из рис. 3а в растворе KCl после ПЭ перенапряжение выделения водорода увеличивается на 100 мВ в режиме КВА по сравнению с модельным по величине pH раствором фонового электролита KCl (1). Высота АС Cd (II) в растворе KCl после ПЭ в КВА уменьшается, потенциал смещается в область более положительных значений потенциалов ((2, 3), рис. 3а). Высота АС Cu (II)

в растворе KCl после ПЭ в ИВА, наоборот, увеличивается, потенциал пика, также как и потенциал пика Cd (II) в КВА, смещается в область более положительных значений потенциалов ((1, 2), рис. 3б). Таким образом, изменения параметров АС элементов в растворе фонового электролита KCl после ПЭ в ВА происходят в подсистеме [электрод – электролит – ионы металла].

При проведении исследований в подсистеме (6) мы столкнулись с проблемой нестабильности эффекта после ПЭ растворов KCl. Нами предложено использовать АС Cd (II) в КВА и Cu (II) в качестве теста на эффект после ПЭ раствора. Для этого исследованы зависимости высот этих АС от скорости изменения потенциала w (рис. 4).

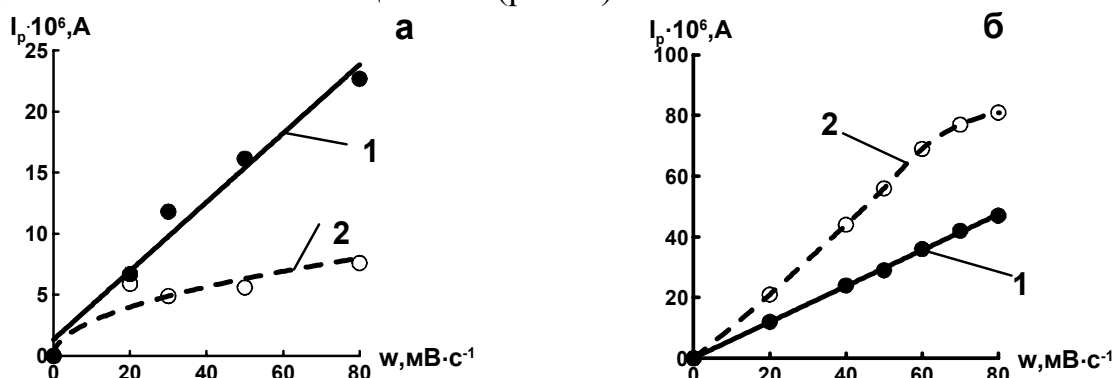


Рис. 4 Зависимость высоты (а) Cd (II) в КВА; (б) Cu (II) в ИВА в растворах KCl, pH 2 до (1) и после (2) его ПЭ от скорости изменения потенциала (w): а) $C_{KCl} = 0.1$ моль·дм⁻³, РПЭ ($s = 0.32$ см²), $C_{Cd^{2+}} = 2.2 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³; Коэффициенты корреляции в растворе до ПЭ (1) $r = 0.9869$, после ПЭ (2) = 0.9321 б) $C_{KCl} = 0.05$ моль·дм⁻³, РПЭ ($s = 0.19$ см²), $E_s = -1.5$ В; $t_s = 120$ с, $C_{Cu^{2+}} = 2.0 \cdot 10^{-7}$ г·см⁻³. Коэффициенты корреляции в растворе до ПЭ (1) $r = 0.9996$

Как видно из рис. 4, в растворе KCl после его ПЭ изменяется характер диффузии ионов как при ЭВ Cd (II) в КВА, так и ЭО Cu (II) в ИВА. Показано, что в растворах до ПЭ $I_p(w)$ для кадмия и меди (кривые 1, рис. 4а,б) – линейны, т.е. характер диффузионного процесса в растворе KCl до ПЭ описывается моделью полубесконечно-ограниченной диффузии в случае КВА, и ограниченно-полубесконечной диффузии в случае ИВА. В растворах после ПЭ линейность зависимостей $I_p(w)$ для кадмия и меди нарушается, т.е. система скорее подчиняется модели полубесконечной, чем ограниченно-полубесконечной диффузии в ИВА или, полубесконечно-ограниченной в КВА (кривые 2, рис. 4,а,б). Таким образом, в растворе KCl после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера изменяется характер протекания диффузионного процесса ионов при их отводе от поверхности электрода и подводе к поверхности электрода в подсистеме [электрод – электролит – ионы металла] в режиме ИВА и КВА соответственно.

Блок пробоподготовки представляет собой проточный мембранный двухкамерный электролизер, питаемый от электрической сети промышленной частоты через понижающий автотрансформатор и диод. Эта система

эквивалентна электрическому блоку, состоящему из активного и реактивного сопротивлений, емкости и катушки индуктивности.

Мембранный электролизер может быть отнесен к хемотронным устройствам, его принцип действия основан на электродных процессах в растворах. Для выбора рабочих условий ПЭ фонового электролита были зарегистрированы вольтамперные характеристики электролизера (рис. 5), на основании нелинейности которых выбраны рабочие условия ПЭ по силе тока обработки 0.2 А.

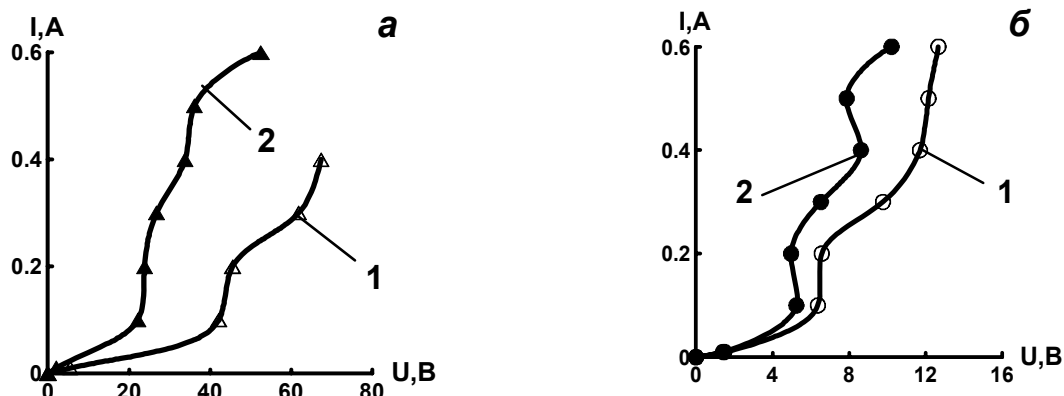


Рис. 5 Вольтамперная характеристика блока пробоподготовки. Условия: C_{KCl} , моль·дм⁻³ а) 1 – 0.001, 2 – 0.01; б) 1 – 0.05, 2 – 1

Действительно, согласно литературным данным при этих условиях пробоподготовки с добавлением в пробу фонового электролита KCl, получены положительные аналитические эффекты при определении Cd, Cu, Pb в природных водах. Таким образом, регистрацию вольтамперных характеристик мембранного электролизера можно использовать для выбора рабочих условий ПЭ как при электрохимической пробоподготовке, так и при выборе оптимальных условий получения АС элементов.

Ранее в работах Свинцовой Л.Д., Чернышовой Н.Н. было показано улучшение воспроизводимости АС Cd, Cu, Pb в пробе после ПЭ в присутствии ПАВ. Проведенные нами исследования, показали улучшение повторяемости АС Cd (II), Cu (II) в растворе KCl после его ПЭ и в отсутствии ПАВ (табл. 1.)

Таблица 1

Стандартное отклонение (S_x) величины АС (а) Cd (II) в КВА (а) и Cu (II) в ИВА (б) в растворах фоновых электролитов KCl, pH 2 до и после его ПЭ. Условия: а) $C_{KCl} = 0.1$ моль·дм⁻³; РПЭ ($s = 0.32$ см²); $w = 50$ мВ·с⁻¹; $C_{Cd^{2+}} = 4.2 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³; б) $C_{KCl} = 0.05$ моль·дм⁻³; РПЭ ($s = 0.32$ см²); $E_s = -1.2$ В, $t_s = 120$ с, $w = 50$ мВ·с⁻¹; $C_{Cu^{2+}} = 6.3 \cdot 10^{-7}$ г см⁻³

Раствор	Cd (II)	Cu (II)
до ПЭ	0.69	0.34
после ПЭ	0.35	0.16

На рис. 6 представлена схема факторов, связанных с флуктуациями свойств поверхности электрода, двойного электрического слоя и раствора, определяющих повторяемость АС элементов в ВА в системе [электрод – электролит] (5) или [электрод – электролит – ионы металла] (6) (рис.1).



Рис. 6 Факторы, определяющие повторяемость АС элемента на РПЭ

В данной работе исследованы два фактора, определяющие повторяемость АС Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА на РПЭ в растворе KCl после ПЭ. Они связаны с флуктуациями величины площади поверхности электрода – это смачиваемость поверхности РПЭ и степень ее заполнения поверхности хлорид-ионами в растворе KCl после ПЭ. Показано статистически значимое уменьшение краевого угла смачивания поверхности ртути в растворе KCl после его ПЭ, что свидетельствует об улучшении смачиваемости РПЭ раствором KCl после ПЭ (табл. 2), следовательно, об увеличении доли однородной поверхности. Поэтому улучшение повторяемости АС этих элементов в ВА может быть связано с улучшением смачиваемости поверхности РПЭ раствором KCl после его ПЭ.

Таблица 2

Краевые углы смачивания поверхности ртути в растворах KCl до и после ПЭ. Условия: объем капли 0.1 см^3 , ($n = 9$; $P = 0.95$)

Раствор $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ KCl, pH 2	$\theta \pm \Delta\theta$
До ПЭ	58 ± 5
После ПЭ	50 ± 5

Улучшение смачиваемости поверхности РПЭ растворами хлорида калия после ПЭ приводит к увеличению степени ее однородности. Степень однородности поверхности может быть также увеличена за счет или максимального, или минимального ее заполнения адсорбированными частицами. Поэтому далее в работе выполнены исследования по определению степени заполнения (θ) поверхности РПЭ хлорид-ионами из растворов KCl до и после ПЭ ($i_{об} = 14.7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$) путем измерения емкостных кривых.

Электрокапиллярные кривые (ЭКК) в растворах NH_4F при добавлении KCl до и после его ПЭ, (рис. 7) были получены с использованием метода двойного обратного интегрирования емкостных кривых.

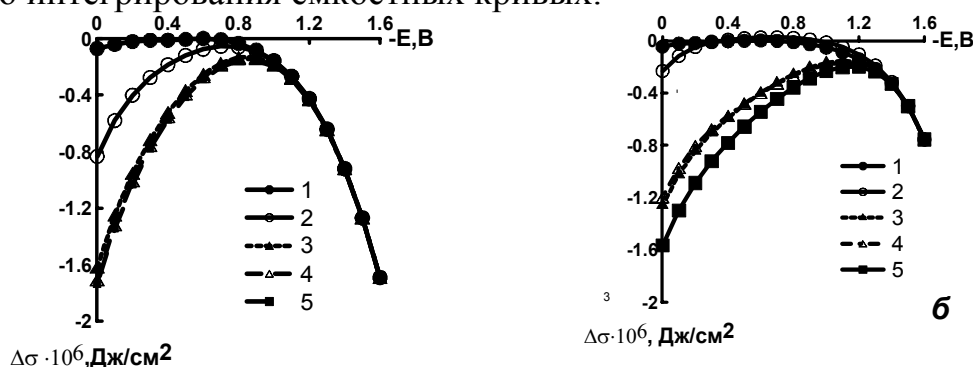


Рис. 7 Зависимость изменения величины поверхностного натяжения от потенциала РПЭ в растворе $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$: раствор KCl , pH 1.68, до (а) и раствор KCl , pH 1.78, после ПЭ (б); C_{Cl^-} , моль·дм⁻³, 0 (1); 0.002 (2); 0.004 (3); 0.006 (4); 0.007 (5)

Наблюдается анионный тип адсорбции, с потенциалом десорбции $E_{\text{дес}}$ на отрицательной ветке ЭКК в растворе NH_4F при добавлении KCl до его ПЭ равным -1.1 В (рис. 7а), что согласуется с литературными данными. После добавления раствора KCl после его ПЭ (рис. 7б) $E_{\text{дес}}$ смещается в область более отрицательных потенциалов на 300 мВ (до -1.4 В). Интересно отметить, что ЭКК в этой системе имеет несимметричную форму. На основе емкостных кривых была рассчитана степень заполнения поверхности РПЭ хлорид-ионами из растворов KCl до (1) и после (2) ПЭ, в растворах инактивных фоновых электролитов $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 8а) и NH_4F (рис. 8б).

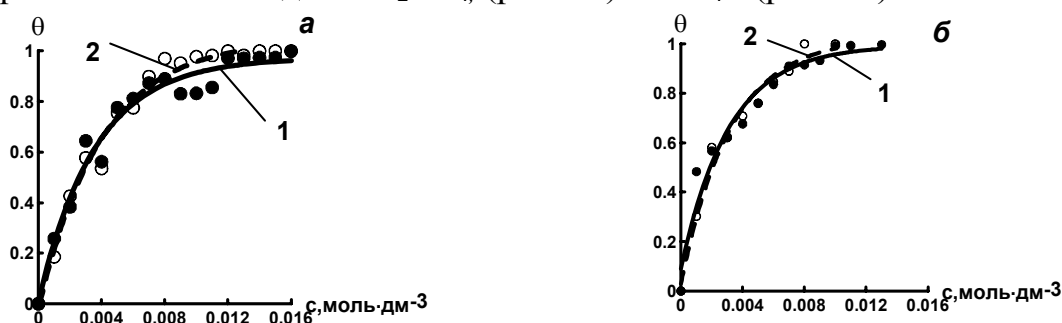


Рис. 8 Степень заполнения поверхности РПЭ хлорид-ионами из растворов KCl до (1) и после (2) ПЭ. Условия: $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (а); NH_4F (б)

Различие в степени заполнения хлорид-ионами поверхности РПЭ из растворов до (1) и после ПЭ (2), не превышает погрешности использованного метода измерений θ (рис. 8). Таким образом, на основании проведенных исследований одной из причин улучшения повторяемости АС Cd (II) и Cu (II) в растворе KCl после его ПЭ может быть улучшение смачиваемости поверхности РПЭ раствором после его ПЭ, вследствие изменения его поверхностных свойств.

На основании проведенных исследований в подсистеме [электрод – электролит – ионы металла] в растворе фонового электролита KCl после его ПЭ предложен способ выполнения ИВ-анализа в фоновом электролите KCl после его ПЭ:

- 1) Условия ПЭ раствора фоновго электролита выбирают на основании нелинейности вольтамперной характеристики мембранного электролизера.
- 2) Наличие и воспроизводимость эффекта от ПЭ раствора KCl проверяют одновременно, используя два теста: регистрируют аналитические сигналы Cd (II) в КВА и Cu (II) в ИВА, УФ-спектр раствора KCl (см. п. 2).
- 3) Далее проводят вольтамперометрические измерения в растворах фоновых электролитов KCl после ПЭ с добавлением анализируемых проб.

Следующим этапом работы было исследование возможности применения мембранного электролизера для подготовки поверхности индикаторного электрода. Исследовано три способа подготовки поверхности РПЭ в анодной камере мембранного электролизера: поверхность подложки РПЭ, поверхность РПЭ, поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ.

Показано улучшение повторяемости АС Cd (II) в растворе фоновго электролита после подготовки как поверхности РПЭ (а), так и подложки РПЭ (б), и последовательной подготовки подложки и ртутной пленки поверхности РПЭ (в) в анодной камере мембранного электролизера; увеличение высоты АС Cd (II) после подготовки как поверхности РПЭ (а), так и после последовательной подготовки поверхности подложки и ртутной пленки РПЭ (в), табл. 3.

Таблица 3

Значения стандартного отклонения (S_x) и высоты АС Cd (II) в растворах KCl, pH 2; до и после подготовки поверхности РПЭ. Условия: $E_0 = -1.3$ В, $t_0 = 120$ с, $w = 50$ мВ·с⁻¹, $C_{Cd^{2+}} = 4 \cdot 10^{-7}$ г·см⁻³, $s = 0.32$ см², $C_{KCl} = 0.05$ моль·дм⁻³, $I_{обp} = 0.5$ А, $t_{обp} = 180$ с (а) (б); подложка $I_{обp} = 0.5$ А, $t_{обp} = 180$ с; РПЭ $I_{обp} = 0.45$ А, $t_{обp} = 210$ с (в)

	До подготовки		После подготовки	
	I_p , мкА	S_x	I_p , мкА	S_x
Поверхность РПЭ (а)	1.6	0.3	1.8	0.2
Поверхность подложки (б)	1.7	0.2	0.5	0.06
Поверхность РПЭ и подложки (в)	2.6	0.5	3.6	0.4

Проведенные исследования показали, что при последовательной подготовке поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ наблюдается наибольшее увеличение АС Cd (II) без изменения величины помехи. Поэтому выбор рабочих условий обработки поверхности подложки и ртутной пленки в анодной камере мембранного электролизера был проведен методами математического планирования эксперимента. В качестве функции отклика выбрано относительное изменение АС Cd (II), в качестве исследуемых факторов – время ($t_{обp}$, мин) и ток ($I_{обp}$, А) обработки поверхности РПЭ в анодной камере мембранного электролизера. На первом этапе использовали полный факторный эксперимент. Основные характеристики плана представлены в табл. 4.

Уравнение регрессии с учетом значимости коэффициентов в этом случае имеет вид:

$$\hat{Y} = 0.942 + 0.227X_2 - 0.155X_1X_2. \quad (1)$$

Основные характеристики плана

Характеристика	$X_1 (t, \text{ мин})$	$X_2 (I, \text{ А})$
1. Основной уровень фактора X_{0i}	3	0.3
2. Интервал варьирования ΔX_i	2	0.1
3. Верхний уровень (+1)	5	0.4
4. Нижний уровень (-1)	1	0.2

Полученная модель адекватна. Значимыми коэффициентами модели являются коэффициенты, отражающие линейный эффект перед током обработки и эффект взаимодействия факторов, следовательно полученная модель – нелинейна. В соответствии со знаками коэффициентов максимум отклика следует искать при увеличении тока и уменьшении времени обработки. Из уравнения регрессии сделан вывод о необходимости увеличения тока и уменьшения времени обработки поверхности РПЭ для увеличения относительного изменения АС Cd (II).

Для нахождения точки оптимума реализован метод крутого восхождения, получена двухфакторная поверхность отклика (рис. 9). Функция отклика имеет множество значений максимумов при силе тока обработки $I_{обр} = 0.45 \text{ А}$, расположенных в виде “хребта” при изменении фактора – времени обработки.

Данные представлены в координатах $\frac{I_p}{I_{p0}} - t, I$, где I_p, I_{p0} – АС Cd (II) после и до подготовки поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ.

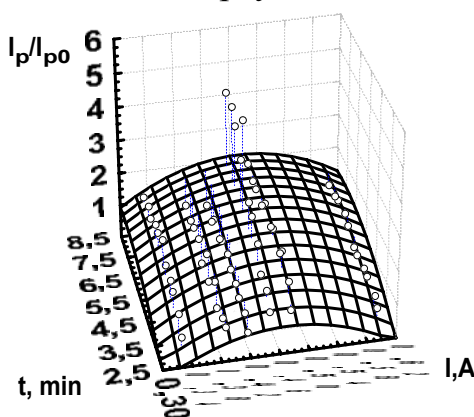


Рис. 9 Относительное изменение АС Cd (II) на РПЭ от времени (t) и силы тока обработки (I). Условия: $E_s = -1.3 \text{ В}$, $t_s = 120 \text{ с}$, $w = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, фоновый раствор $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ KCl}$, pH 2; РПЭ ($s = 0.32 \text{ см}^2$); $C_{Cd^{2+}} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$

Для поиска оптимальных условий подготовки поверхностей подложки и ртутной пленки электрода использовали центральное ортогональное композиционное планирование эксперимента. Основные характеристики плана второго порядка представлены в табл. 5.

Полученное уравнение регрессии с учетом значимости коэффициентов имеет вид:

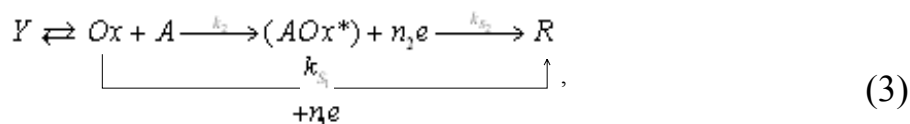
$$\hat{Y} = 1.624 + 0.457X_2 + 0.9591X_2^2. \quad (2)$$

Основные характеристики плана второго порядка

Характеристика	$X_1 (t, \text{мин})$	$X_2 (I, \text{А})$
Основной уровень фактора X_{0i}	5	0.45
Интервал варьирования ΔX_i	0.5	0.03
Верхний уровень (+1)	5.5	0.48
Нижний уровень (- 1)	4.5	0.42
$+\alpha$	5.5	0.48
$-\alpha$	4.5	0.42

Полученная модель адекватна, следовательно, она описывает поверхность отклика в области оптимума. На основании проведенных исследований предложен способ определения рабочих условий подготовки поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ в анодной камере мембранного электролизера элементов в ВА, опробованный в данной работе на примере Cd (II).

Для теоретического обоснования возможного механизма процессов ЭО Cu (II) и ЭВ Cd (II), протекающих в растворах после ПЭ в системе [электрод – электролит – ионы металла], рассмотрена одна из краевых задач влияния ПЭ на аналитический сигнал элементов в ВА. Общая схема электродного процесса включает (3):



где Y – электрохимически неактивное металлоорганическое соединение, Ox – электрохимически активная форма, (AOx^*) – электрохимически активное соединение, A – неактивное соединение, k_2 – константа химической стадии, $k_s, k_{s'}$ – константы электрохимических стадий.

Будем считать, что $(AOx \xrightarrow{K_{S_2}} R)$ – реакция достаточно быстрая, поэтому её влияние в постановке краевой задачи не учитывали. Тогда переход $Ox \rightarrow R$ является лимитирующей стадией. Следовательно:

$$\frac{\partial c_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

Зададим краевые условия:

$$t=0, \quad x \geq 0 \quad c_{ox}(x,0) = c_{ox}^0, \quad c_v(x,0) = c_v^0, \quad (5)$$

$$t > 0 \text{ и } x \rightarrow \infty, c_{ox}(\infty, t) \rightarrow c_{ox}^0, c_v(\infty, t) = c_v^0, \quad (6)$$

$$D_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \bigg|_{x=l} = k_{S_1} \cdot c_{ox}^s + k_{S_2} c_{AOx^*}, \quad (7)$$

$$D_{ox} \frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \bigg|_{x=l} = -D_R \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \bigg|_{x=l}. \quad (8)$$

Решение этой краевой задачи для ЭВ ионов металла в КВА в предельном случае при $\frac{k_{S_1}}{\sqrt{D_{ox}}} \sqrt{t} \leq 0.05$, определяется следующим выражением для тока:

$$I = zFSk_{S_1}c_{ox}^0. \quad (9)$$

Решение краевой задачи для ЭО металла из ртути в ИВА определяется следующим выражением:

$$c_{R,cp} = \frac{1}{2D_R\sqrt{D_R}} \cdot k_{S_1} \cdot c_{Ox}^0 \cdot t \quad (10)$$

На основании прямолинейной зависимости $I_p = f(c_{ox}^0)$, рассмотренной экспериментально, определены константы электрохимической стадии (k_{S_1}) ЭВ Cd (II) в растворах KCl до и после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера (табл. 6). Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии ПЭ раствора KCl на скорость ЭВ Cd (II).

Таблица 6

Константы электрохимической стадии (k_{S_1}) процесса ЭВ Cd (II) в растворах KCl до и после его ПЭ

Раствор	$k_{S_1} 10^5 (\text{см} \cdot \text{с}^{-1})$
До ПЭ	6.53 ± 0.2
После ПЭ	0.56 ± 0.13

2. ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЭ РАСТВОРА KCl В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ В УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Целью данного исследования было выяснение возможности использования УФС растворов KCl в качестве теста на эффект после ПЭ растворов в мембранном электролизере и применения таких растворов в спектрофотометрическом анализе на примере определения фенола в воздухе.

Показано увеличение оптической плотности УФС растворов KCl после их ПЭ как в анодной (рис. 10а), так и в катодной (рис. 10б) камерах мембранного электролизера.

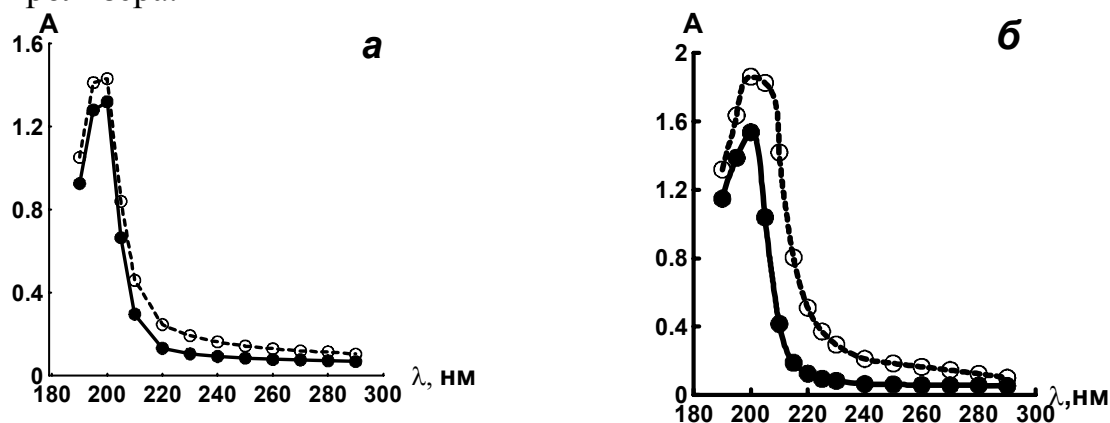


Рис. 10 УФС раствора KCl, $c_{KCl} = 0.1$ моль·дм⁻³: а) pH 1.68 до (—) и pH 1.73 после (---) его ПЭ ; б) pH 12.26 до (—) и pH 12.36 после (---) его ПЭ

Для использования УФС раствора KCl в качестве теста на эффект от его ПЭ была исследована зависимость интенсивности УФ поглощения раствора KCl от параметров ПЭ раствора в мембранном электролизере – объемной плотности тока обработки (рис. 11а), объема наработанной пробы после ПЭ (рис. 11б) при объемной плотности тока обработки равной $14.7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$.

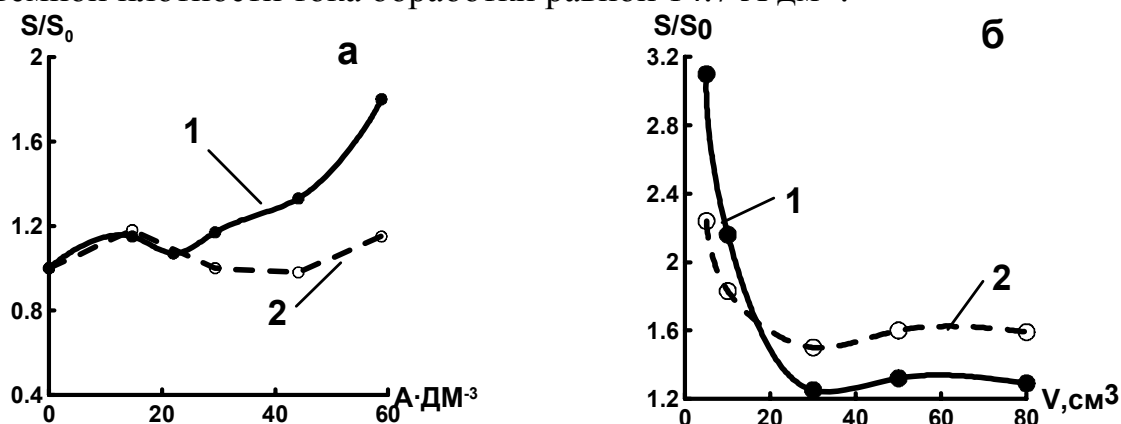


Рис. 11 Зависимость интегральной интенсивности УФ поглощения анолита (1) и католита (2) после ПЭ $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствора KCl: от объемной плотности тока обработки (а); от объема наработанной пробы (б)

Данные представлены в координатах $S/S_0 - I$, где S и S_0 – интегральные интенсивности УФ поглощения раствора KCl после и до ПЭ соответственно. За интегральное поглощение принимали площадь, ограниченную осями координат 190 и 300 нм, кривой УФ поглощения бидистиллированной воды и кривой поглощения раствора KCl. Площадь определяли методом трапеции.

На основании зависимостей интегральной интенсивности светопоглощения раствора KCl от объемной плотности тока обработки и от объема наработанного раствора выбраны условия ПЭ KCl в камерах мембранного электролизера: объемная плотность обработки $14.7 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-3}$, объем пробы $5 - 10 \text{ см}^3$.

Вид УФС раствора KCl зависит от его концентрации (рис. 12.а), следовательно, полосу поглощения можно отнести к водному раствору KCl. Методом многократной продувки раствора KCl азотом показано, что количество кислорода в растворе не влияет на его УФС (рис. 12б).

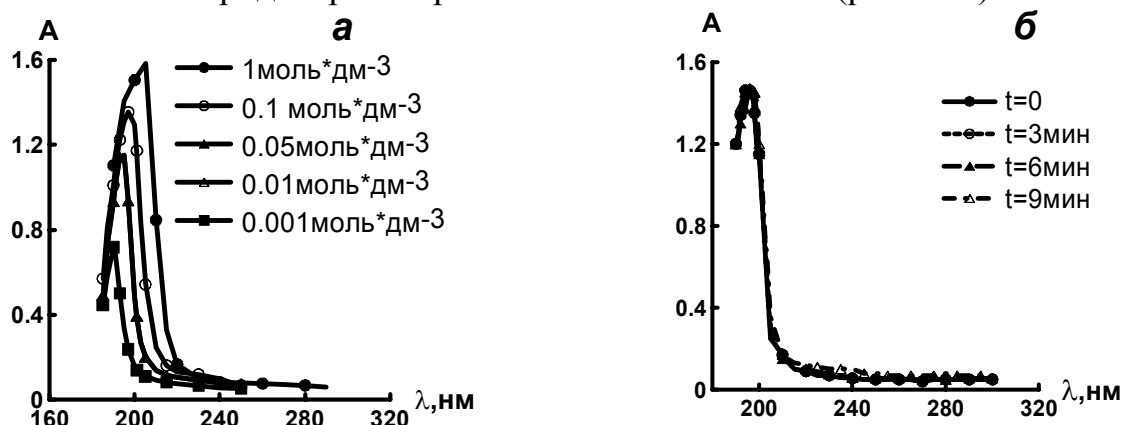


Рис. 12 Зависимость УФС $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствора KCl: а) от концентрации соли, б) от времени продувки раствора до ПЭ азотом;

Исследована зависимость УФ поглощения от основного параметра, который изменяется в результате ПЭ раствора – величины pH (рис. 13). Как следует из рис. 13а, увеличение оптической плотности УФС KCl после его ПЭ в анодной камере мембранного электролизера не связано с изменением величины pH. Это увеличение может быть связано с появлением высокоактивных ионов ClO^- , поглощающих в области значений $\lambda = 235 - 240$ нм, или с изменением чисел гидратации ионов K^+ и Cl^- . Таким образом, УФС раствора анолита KCl может быть использован в качестве теста на эффект от ПЭ в мембранном электролизере.

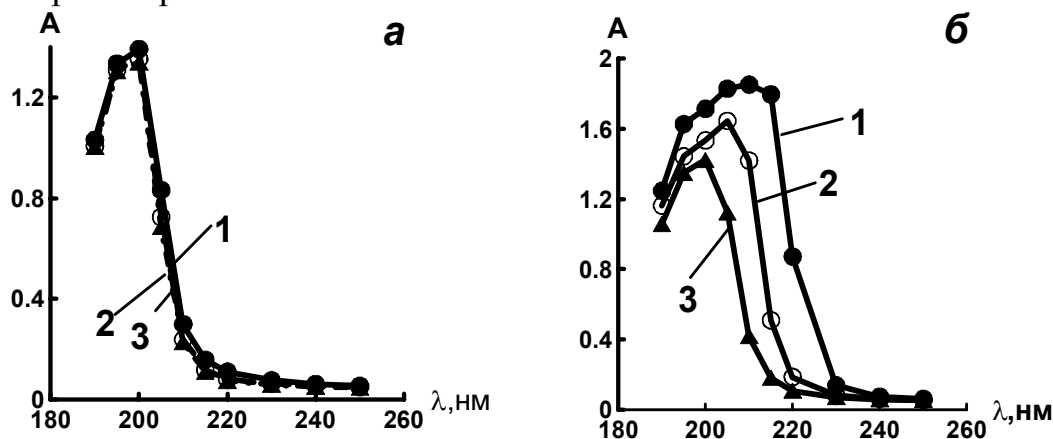


Рис. 13 Зависимость УФС 0.1 моль·дм⁻³: KCl от pH: а) 1 (1); 1.5 (2); 2 (3); б) 13 (1); 12 (2); 11 (3)

В работе показано, что при использовании раствора католита KCl в качестве поглотительного раствора при спектрофотометрическом определении фенола в воздухе спектр поглощения раствора фенола в растворах KCl до (1) и после (2) его ПЭ практически не изменяется (рис. 14а), коэффициент чувствительности его градуировочной характеристики не увеличивается, однако его линейность сохраняется (рис. 14б), т.е. для выбранной системы ПЭ раствора в катодной камере новых положительных аналитических эффектов не найдено.

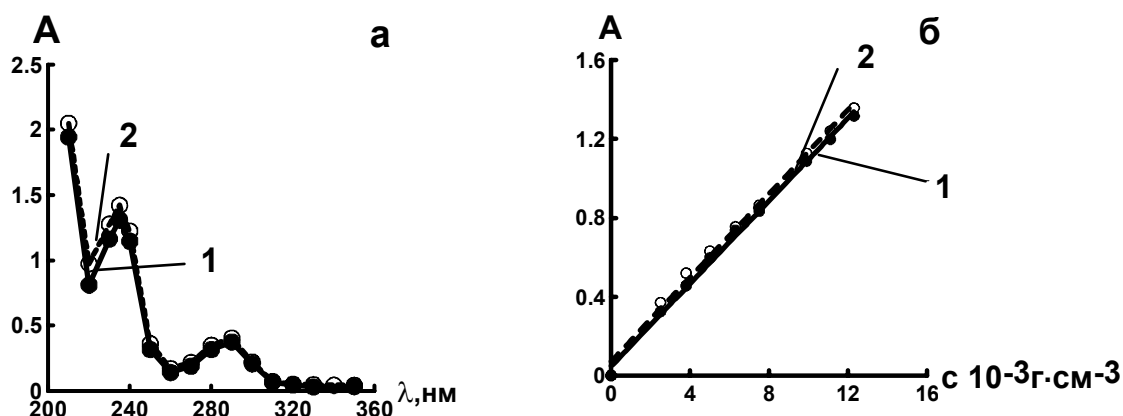


Рис. 14 УФС фенола (а) и его градуировочная характеристика (б) в 0.1 моль·дм⁻³ растворе KCl, pH 12.49 до (1) и pH 12.44 после (2) ПЭ. Коэффициент корреляции до ПЭ (1) $r = 0.9997$, после (2) $r = 0.9996$, $V = 5$ см³, ($i_{o\phi} = 14.7$ А·дм⁻³).

Выводы

1. Рассмотрен один из возможных механизмов влияния фонового электролита после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера на АС металла, решена соответствующая краевая задача с оценкой влияния различных факторов на величину АС металла в КВА и ИВА, рассмотрены количественные критерии согласия теории с опытом, способы оценки кинетических параметров электрохимической стадии в ИВА и КВА и проведена экспериментальная проверка.
2. Изучено влияние ПЭ фонового электролита в анодной камере мембранного электролизера и подготовки поверхности мембранного электролизера на АС Cu (II), Cd (II) в методах ИВА и КВА. Показано, что независимо от способа использования мембранного электролизера, АС элемента значительно изменяется.
3. Показано улучшение повторяемости АС в растворе KCl после ПЭ за счет улучшения смачиваемости поверхности ртутно-пленочного электрода (РПЭ) растворами KCl после ПЭ; и постоянства степени заполнения поверхности РПЭ хлорид-ионами.
4. Предложена причинно-следственная связь между состоянием раствора после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера и параметрами АС элемента, его характеристическими зависимостями в ВА, а также состоянием раствора после ПЭ в анодной камере мембранного электролизера и интенсивностью УФС раствора в спектрофотометрии.
5. Предложены рабочие условия последовательной подготовки поверхностей подложки и ртутной пленки РПЭ в анодной камере мембранного электролизера для последующего ВА-определения Cd (II).
6. Показана возможность использования изменений оптической плотности УФС раствора KCl в качестве теста от ПЭ растворов в мембранном электролизере.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Чернышова Н.Н., Перевезенцева Д.О., Свинцова Л.Д., Карбаинов Ю.А. Аналитический сигнал в вольтамперометрии на фоновых электролитах предварительно обработанных электрическим током в мембранном электролизёре // Материалы VI Всеросс. конф. “ЭМА-2004” с международным участием, Уфа, 23–27 мая 2004 г., С. 173–175
2. Chernishova N. N., Perevezentseva D. O., Karbainov Yu. A. The influence of the electrochemical pretreatment of the sample on analytical signal in voltammetry // Abstracts 10th Intern. conf. on Electroanalysis “ESEAC 2004”, Gaiway (Ireland), 6–10 June 2004, P. 198
3. Chernyshova N.N., Svintsova L.D., Perevezentseva D.O., Yurasova S.Ju. Investigation of electrochemical activation phenomenon of aqueous medium by voltammetry method // Book of abstracts “KORUS-2004”, Tomsk (Russia), 26 June–3 July 2004. P. 16–20
4. Perevezentseva D. O., Chernishova N. N., Svintsova L.D. The possibility of the conservation of organometallic forms after electrochemical sample preparation //

Abstracts “Trends in Sample preparation 2004”, Seggao-Castle (Austria), 4th-7th July 2004. P. 69

5. Карбаинов Ю.А., Перевезенцева Д.О. Вольтамперометрическое исследование аналитического сигнала в электрохимически активированных водных средах // Известия ТПУ. – Т. 307. – № 3. – 2004. – С. 83–85

6. Чернышова Н.Н., Барсукова М.С., Перевезенцева Д.О. Влияние структурообразующей способности солей калия и натрия на УФ спектры растворов электролитов // Материалы III Всеросс. науч. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2–4 сентября 2004 г. С. 244–246

7. Чернышова Н.Н., Барсукова М.С., Перевезенцева Д.О. Исследование УФ-спектров щелочных растворов KCl // Материалы III Всеросс. научн. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2–4 сентября 2004 г. С. 248–250

8. Чернышова Н.Н., Перевезенцева Д.О., Чукшис О.А. Возможности потенциометрии в исследовании явления электрохимической активации // Материалы III Всеросс. научн. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2–4 сентября 2004 г. С. 250–252

9. Чернышова Н.Н., Барсукова М.С., Перевезенцева Д.О. Изучение электрохимической активации водных растворов электролитов методом УФ-спектрофотометрии // Материалы III Всеросс. науч. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2–4 сентября 2004 г. С. 247–248

10. Чернышова Н.Н., Перевезенцева Д.О., Ваганова И.В., Юрасова С.Ю. Проблема обеспечения сопоставимости результатов измерения при изучении явления электрохимической активации // Материалы III Всеросс. научн. конф. “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”, Томск, 2–4 сентября 2004 г. С. 244–247

11. Перевезенцева Д.О., Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д. Улучшение метрологических характеристик вольтамперометрического анализа после предварительной электрохимической обработки проб в мембранном электролизере // Тез. докл. Всеросс. конф. “Аналитика России 2004”, Москва, 27 сентября–1 октября 2004 г. С. 36–37

12. Перевезенцева Д.О., Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д., Карбаинов Ю.А. Аналитический сигнал на фоновых электролитах обработанных электрическим током в мембранном электролизёре // Тез. докл. VII конф. “Аналитика Сибири и Дальнего Востока”, Новосибирск, 11–16 октября, 2004. С. 108

13. Перевезенцева Д.О., Чернышова Н.Н., Карбаинов Ю.А. Изучение воспроизводимости аналитических сигналов в электрохимически активированных фоновых электролитах // Тез. докл. Всеросс. науч. конф. с межд. участ. «Электроаналитика 2005», Екатеринбург 23–27 мая 2005. С. 111

14. Perevezentseva D.O., Chernishova N.N., Korbainov Ju.A., Kondratuk A.A. Investigation of the wetting of the surface of the mercury-film electrode in the solution potassium chloride of after the electrochemical treatment // Book of abstracts “KORUS–2005”, Novosibirsk (Russia), 26 Juny–2 July 2005. P. 261–263

15. Чернышова Н.Н., Перевезенцева Д.О., Карбаинов Ю.А., Свинцова Л.Д. Вольтамперометрический сигнал как тест на электрохимическую активацию растворов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – № 9. – С. 120–124
16. Perevezentseva D.O., Chernishova N.N., Karbainov Ju.A., Lukina A.N. The possibility reasons of the stabilization of the surface of the indicator electrode in voltammetry // Abstracts “IMA-2005”, 2–6 October 2005, Iraclion (Greece) – 2005. P. 314
17. Perevezentseva D.O., Chernishova N.N. The possibilities of the use of the membranous electrolyser in voltammetry // Abstracts “ICAS-2006”, 25-30 June 2006, Moscow (Russia). P. 604
18. Перевезенцева Д.О., Чернышова Н.Н., Карбаинов Ю.А. Влияние степени заполнения поверхности ртутно-пленочного электрода хлорид-ионами фонового электролита на прецизионность аналитических сигналов в вольтамперометрии // Тез. докл. Межд. Науч. Конф. “Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий”. Томск, 11–16 октября 2006. с. 283–286

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность научному консультанту – к.х.н., доценту Чернышовой Нине Николаевне за помощь при подготовке и написании диссертационной работы