

На правах рукописи

Носкова Галина Николаевна

**Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения
элементов вольтамперометрическими методами**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на кафедре физической и аналитической химии.

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

Официальные оппоненты:

Мокроусов Геннадий Михайлович
доктор химических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский
государственный университет, зав. кафедрой

Стожко Наталия Юрьевна
доктор химических наук, профессор,
Уральский государственный экономический
университет, зав. кафедрой

Гунцов Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор,
Тюменский государственный нефтегазовый
университет, зав. кафедрой

Ведущая организация: Казанский (Приволжский) Федеральный
университет

Защита состоится «**26**» декабря **2012 г. в 14³⁰ час.** на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «___» ноября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Чувствительность и надежность вольтамперометрических методик анализа находятся в прямой зависимости от характеристик индикаторных электродов. Несмотря на большое количество работ по созданию новых типов индикаторных электродов перечень электродов, выпускаемых для вольтамперометрических измерений серийно, невелик. Это является сдерживающим фактором создания новых методик анализа и более широкого внедрения в практику испытательных лабораторий простого и сравнительно недорогого вольтамперометрического метода анализа.

В последние годы наблюдается тенденция применения результатов разработок проводящих полимерных композиционных материалов при изготовлении электрохимических датчиков, в том числе и композитных электродов для вольтамперометрических измерений. Бурное развитие методов изготовления и широкое применение композитных электродов связаны с определенными преимуществами, которыми они обладают по сравнению с электродами, состоящими из одной проводящей фазы. Это более низкая стоимость, меньший вес, разнообразие форм и конструкций электродов, более высокое соотношение сигнал/помеха, возможность объемной или поверхностной модификации как проводящей, так и изолирующей фазы. Последнее открывает большие перспективы по созданию электродов с заданными электрохимическими свойствами, в том числе и микроэлектродных ансамблей. Однако, до сих пор не решен ряд вопросов, препятствующих серийному производству композитных электродов и их широкому внедрению в практику вольтамперометрических измерений: электроды должны иметь стабильный электрохимический отклик при определении микросодержаний определяемых элементов и длительное время жизни. Более чем 20-летний опыт внедрения вольтамперометрических анализаторов в лабораториях России показал, что наиболее привлекательными для рутинного массового анализа неорганических примесей являются электроды, имеющие чувствительность не хуже 1/10 ПДК и срок эксплуатации не менее 1 года. Этим требованиям могут соответствовать твердые углеродсодержащие композитные электроды, дополнительным преимуществом которых является механическая прочность, что позволяет их применение в проточных системах и в полевых измерениях.

При контроле содержания токсичных микроэлементов с применением вольтамперометрических методов анализа наибольшие трудности возникают при определении мышьяка и ртути. Это связано с непродолжительным сроком службы и не всегда высокой чувствительностью золотых электродов, наиболее часто применяемых при определении данных элементов. Высокая чувствительность определения мышьяка и ртути достигнута с применением золотых микроэлектродов и их ансамблей. Применение микроэлектродов усложняет технику анализа, изготовление микроэлектродных ансамблей, имеющих длительный срок службы, не унифицировано и не имеет массового характера производства. Данная проблема может быть решена путем разработки простых способов модифицирования поверхности серийно выпускаемых твердых композитных электродов золотом в форме ансамбля микроэлектродов. При этом использование серийно выпускаемых твердых композитных электродов способно облегчить задачу автоматизации анализа. Одна из основных трудностей изготовления композитных электродов – приготовление композита с заданными, воспроизводимыми и продолжительное время сохраняющимися свойствами. Поэтому, на наш взгляд, перспективным является применение для изготовления композитных электро-

дов из промышленно выпускаемых композиционных материалов из полиэтилена и технического углерода.

Цель настоящего исследования: разработка принципов создания и применения в аналитической практике долгоживущих твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе с заданными свойствами для контроля за содержанием ряда микроэлементов вольтамперометрическими методами.

Основные задачи:

- изучить влияние условий изготовления твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе и их состава на аналитические характеристики определения ряда элементов методом инверсионной вольтамперометрии;

- разработать способ изготовления твердых композитных электродов на полиэтиленовой основе для организации их серийного производства и принципы контроля качества, позволяющие установить условия и сроки их эксплуатации при применении в рутинном анализе;

- изучить условия создания на поверхности твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе, путем модифицирования металлами, долгоживущих ансамблей микроэлектродов заданных размеров с целью улучшения аналитических и метрологических характеристик определения ряда элементов методами прямой и инверсионной вольтамперометрии;

- установить закономерности влияния размера микроэлектродов в ансамбле на аналитические характеристики электрода;

- разработать вольтамперометрические методики выполнения измерений содержания ряда микроэлементов с применением твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе для рутинного анализа воды, почвы, пищевых продуктов и биологических объектов, имеющие нижнюю границу определяемых содержаний не выше 1/10 предельно допустимой концентрации.

Методы исследования. При решении поставленных задач для изучения характеристик поверхности электродов использовали различные варианты электрохимических методов: циклическую вольтамперометрию, хроноамперометрию, кулонометрию; метод сканирующей электронной микроскопии, математическое моделирование токов для электродов различного размера и морфологии. Для расчета метрологических характеристик применяли алгоритмы, описанные в ГОСТ Р ИСО 5725 1-6-2002 и РМГ 61-2003.

Научная новизна.

1. Впервые сформулированы принципы изготовления, исследования свойств и использования при определении ряда элементов методами вольтамперометрии твердых углеродсодержащих композитных электродов на основе полиэтилена и технического углерода.

2. Впервые предложен способ изготовления долгоживущих твердых углеродсодержащих композитных электродов из полиэтиленового концентрата технического углерода для серийно выпускаемых вольтамперометрических анализаторов. Установлено, что лучшими аналитическими характеристиками обладают электроды, изготовленные из полиэтиленового концентрата, содержащего 30 % углерода, в условиях, позволяющих сохранить равномерное распределение и размер частиц углерода в объеме электрода.

3. Впервые с использованием хроноамперометрии разработана методика контроля качества серийно выпускаемых твердых углеродсодержащих композитных электродов.

4. Предложен новый способ модифицирования поверхности твердых углеродсодержащих композитных электродов, позволяющий формировать поверхность электрода в виде ртутного нано/микроэлектродного ансамбля, обладающего высокой чувствительностью определения кадмия и свинца и временем жизни не менее трех дней.

5. Предложен и запатентован способ мелкосерийного изготовления электродов в виде серебряных стержней, пропитанных ртутью, обладающих высокой чувствительностью при ИВ-определении ионов кадмия, свинца, селенит-, иодид-ионов и временем жизни не менее 5 месяцев.

6. Выявлены условия формирования золотых микроэлектродных ансамблей на поверхности твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе с целью получения долгоживущих высокочувствительных электродов для вольтамперометрического анализа. Показано, что путем варьирования условий электрохимического осаждения золота на поверхность твердого композитного электрода на полиэтиленовой основе можно создавать электроды в виде золотых микроэлектродных ансамблей, обладающих заданными аналитическими характеристиками для определения As(III), Cu(II), Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии и Cr(VI), Fe(II)/Fe(III) методом прямой вольтамперометрии. Условия электроосаждения золота зависят от природы определяемого элемента и требуемой нижней границы определяемых содержаний этого элемента.

7. Впервые показано, что время жизни золотого микроэлектродного ансамбля зависит от количества золота, осажденного на поверхность твердого углеродсодержащего композитного электрода. Максимальная чувствительность ИВ-определения элемента достигается, если активная золотая поверхность занимает 1,7-9,7 % общей поверхности электрода, при этом максимальный размер золотых микроэлектродов составляет 230-600 нм.

8. Впервые предложено проводить электроконцентрирование мышьяка при определении As(V) методом ИВ на твердых углеродсодержащих композитных электродах, модифицированных золотом в виде золотых микроэлектродных ансамблей, в растворах сульфата натрия в присутствии ионов Mn(II). Показано, что Mn(II) играет роль медиатора электронов в процессе перехода As(V) в As(III).

9. Впервые предложено проводить электроконцентрирование мышьяка (при определении As(V) и As(III) методом инверсионной вольтамперометрии) в кислых средах в присутствии ионов железа на твердом углеродсодержащем композитном электроде в сплав с железом. При электроокислении сплава As-Fe на вольтамперных кривых наблюдаются пики токов селективного электроокисления железа из различных по составу твердых растворов и ИМС железа с мышьяком и пик тока электроокисления мышьяка.

Практическая значимость:

- организовано мелкосерийное производство твердых углеродсодержащих композитных электродов из промышленно выпускаемого полиэтиленового концентрата технического углерода;

- разработан и внедрен в производство способ контроля качества твердых углеродсодержащих композитных электродов, основанный на хроноамперометрических измерениях;

- разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой концентрации серебра в водах методом инверсионной вольтамперометрии с применением твердых композитных углеродсодержащих электродов; методика внедрена более чем в 70 испытательных лабораториях России;

- разработана и аттестована методика определения цинка, кадмия, свинца и меди в биологических жидкостях методом инверсионной вольтамперометрии с применением твердых углеродсодержащих композитных электродов, модифицированных ртутью;

- налажен мелкосерийный выпуск электродов серебряных, модифицированных серебром и ртутью, обладающих высокой чувствительностью к ионам Cd(II), Pb(II), иодид- и селенит-ионам и временем работы без обновления поверхности не менее пяти месяцев;

- разработаны и аттестованы методики определения кадмия, свинца, йода и селена в водах, биологических объектах, пищевых продуктах и продовольственном сырье с применением серебряных электродов, модифицированных серебром и ртутью; методики применяются более чем в 200 лабораториях; методики определения селена и йода утверждены к применению постановлением Правительства РФ при проведении контроля качества молока и молочной продукции;

- разработаны и аттестованы методики определения мышьяка, селена, ртути, железа с использованием твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе, модифицированных золотом в форме золотых микроэлектродных ансамблей; методики применяются более чем в 300 лабораториях РФ, дальнего и ближнего зарубежья;

- разработаны и запатентованы электрохимическая пятиэлектродная ячейка и специализированный вольтамперометрический анализатор для определения мышьяка в автоматизированном режиме ПАН-As, анализатор внесен в Федеральный реестр средств измерений РФ и применяется более чем в 140 испытательных лабораториях России, Украины, Швейцарии.

В ООО «НПП «Томьаналит» налажен мелкосерийный выпуск разработанных твердых углеродсодержащих композитных и серебряных, модифицированных серебром и ртутью, электродов (более 100 шт. в месяц каждого типа) и вольтамперометрических анализаторов ПАН-As (более 5 шт. в месяц). Аттестовано 15 методик выполнения измерений, которые ежемесячно внедряются более чем в 5 испытательных лабораториях РФ.

На защиту выносятся:

1. Закономерности влияния состава и условий изготовления твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе на аналитические характеристики определения элементов с использованием этих электродов и время работы электродов без обновления поверхности.

2. Способ изготовления долгоживущих твердых углеродсодержащих композитных электродов из полиэтиленового концентрата технического углерода.

3. Способ контроля качества серийно выпускаемых твердых углеродсодержащих композитных электродов.

4. Результаты исследования влияния условий модифицирования твердых углеродсодержащих композитных электродов серебром и ртутью на аналитические характеристики определения Cd(II), Pb(II), селенит- и иодид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии.

5. Результаты исследования электрохимического поведения композитных углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом в форме золотых микроэлектродных ансамблей; влияния размера и плотности распределения золотых микроэлектродов в ансамбле на аналитические характеристики определения элементов вольтамперометрическими методами.

6. Способ определения As(III) и As(V) методом инверсионной вольтамперометрии в кислых и щелочных средах с использованием композитного углеродсодержащего электрода, модифицированного золотом в форме золотых микроэлектродных ансамблей.

7. Новые способы определения As(V) и As (III) с использованием твердого углеродсодержащего композитного электрода в кислых средах в присутствии ионов железа.

8. Природа анодных пиков, наблюдаемых при электроокислении бинарного электролитического осадка Fe-As с поверхности твердого углеродсодержащего композитного электрода.

Достоверность выдвигаемых на защиту научных положений и результатов обусловлена корректностью применяемых физико-химических методов исследований, использованием поверенных средств измерений, обеспечивающих высокий уровень надежности получаемых результатов, применением независимых сравнительных измерительных методов, большим статистическим набором экспериментальных данных, публикациями в рецензируемых журналах, апробацией на научных конгрессах, конференциях и симпозиумах. При проверке достоверности результатов характеристику случайной погрешности оценивали по большим объемам их выборки ($n > 18$). Для оценки правильности получаемых результатов использовали метод сравнения со стандартизованной методикой, метод стандартных образцов, метод добавок, метод разведения и метод разведения с внесением добавки аналита в пробу. Разработанные методики анализа прошли метрологическую экспертизу в Томском ЦСМ, разработанный вольтамперометрический анализатор прошел государственные испытания.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: Всероссийской гидрогеохимической конференции (г.Томск, 2003); VI международной конференции «Atomic and Molecular Pulsed Lasers» (г.Томск, 2003); III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (г.Томск, 2004); Всероссийской научной конференции «Аналитика России - 2004» (г.Москва, 2004); VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г.Новосибирск, 2004), международной конференции «Электроаналитика» (г.Екатеринбург, 2005); II Всероссийской конференции «Аналитика России 2007» (г.Краснодар, 2007); Международной конференции «Химическая технология'07» (г.Москва, 2007); Euroanalysis XIV (Belgium, 2007); международной конференции «Аналитические методы измерения и приборы в пищевой промышленности» (г.Москва, 2007); VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (г.Уфа, 2008); VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г.Томск, 2008); 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследо-

вания состава и структуры функциональных материалов» (г.Новосибирск, 2009); 5th International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings 2010» (Minsk, Belarus, 2010); Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г.Плес, 2010); Симпозиуме с международным участием, посвященном 100-летию со дня рождения Стромберга А.Г. «Теория и практика электроаналитической химии» (г.Томск, 2010), VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012», (Абзаково, 2012).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 50 работах, которые включают 23 статьи, 4 патента на изобретение, 1 патент на полезную модель.

Личный вклад автора состоял в формировании направления исследований, теоретическом обосновании проблемы, постановке и решении основных задач, планировании и проведении экспериментов, систематизации и интерпретации полученных экспериментальных данных. Диссертационная работа является обобщением результатов многолетних исследований по изготовлению композитных электродов, проводимых на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета и НПП «Томъаналит».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 405 наименований, изложена на 305 страницах, содержит 52 таблицы, 160 рисунков.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» в соответствии с Государственным контрактом № 02.512.11.2311; а также при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Старт».

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам НПП «Томъаналит» Чернову В.И., Мержа А.Н. и Власкину И.Л. за практическую реализацию идей по созданию композитных электродов и нового аналитического оборудования; Заичко А.В., Ивановой Е.Е., Медведеву Д.М., к.х.н. Захаровой Э.А. за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов; профессору Комптону (Оксфордский университет) за помощь при интерпретации результатов исследований. Особая благодарность научному консультанту Колпаковой Н.А. за ценные советы и постоянный интерес к работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ТВЕРДЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

1.1. Твердые углеродсодержащие композитные электроды из смеси полиэтилена и различных форм углерода

Определение композитных электродов дано в 1990 г. Tallman D.E., в соответствии с которым к ним относятся электроды, состоящие, как минимум, из одной проводящей фазы и, по крайней мере, одной изолирующей фазы. Вид распределения частиц проводящей фазы был положен в основу классификации композитных электродов: упорядоченное с образованием массивов (array) электродов из проводящей фазы и неупорядоченное с образованием ансамблей (ensembles) электродов из проводящей фазы. Наиболее широкое распространение получили композитные электроды с применением в качестве проводящей фазы различных форм углерода. Композитные электроды со случайным распределением проводящей и изолирующей фаз, имеющие в

рабочем состоянии твердую консистенцию, называют твердыми композитными электродами. Твердые композитные электроды в настоящее время нашли применение практически во всех отраслях электрохимии. Их конструкция и состав зависят от цели применения. На кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета и НПП «Томьяналит» более 10 лет ведутся работы по разработке и изготовлению твердых углеродсодержащих композитных электродов (ТКЭ), которые могли бы служить альтернативой широко применяемым стеклоуглеродным, углесталловым и импрегнированным графитовым электродам. Для изготовления ТКЭ использовали метод «литья под давлением». Композит готовили путем длительного перемешивания в экструдере полимерной матрицы (полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен) и углерода с различными характеристиками: технического углерода (ТУ) марок N220 (размер частиц $(24\div33)$ нм) и N550 $((39\div55)$ нм), сажи $((46\div52)$ нм), спектрального графита (до 120 мкм). Содержание углерода в композите варьировали от 15 до 50 %. Схема и вид ТКЭ представлены на рис. 1.

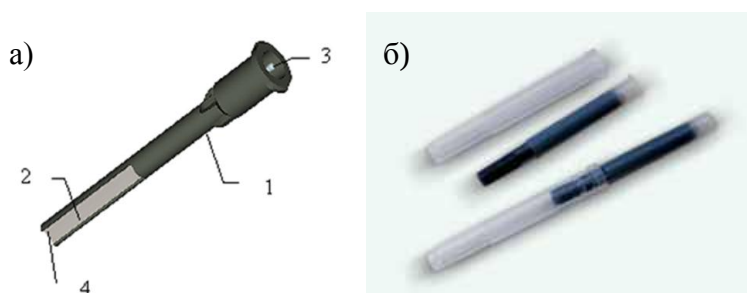


Рис. 1. Схема (а) и вид ТКЭ и специализированного электродного колпачка (б): 1 - полиэтиленовый корпус; 2 – композит; 3 – контакт; 4 - рабочая поверхность.

Для сравнения полученных ТКЭ использовали следующие характеристики, определяющие возможность их аналитического применения: диапазон линейности градуировочного графика, чувствительность (тангенс угла наклона градуировочного графика), предел обнаружения, воспроизводимость аналитического сигнала, время работы электрода без обновления поверхности («время жизни»). Использование полипропилена и полиэтилена низкого давления не позволили получить композиты с равномерным распределением углеродных частиц, вследствие чего ТКЭ на их основе имели невоспроизводимые характеристики. Лучшими характеристиками обладали ТКЭ, изготовленные с применением более текучего полиэтилена высокого давления. ТКЭ с содержанием углерода более 30 % не обладали механической прочностью, менее 15 % имели электрическое сопротивление между токовыводящим контактом и торцом рабочей поверхности более 25 кОм, что не позволило использовать их для

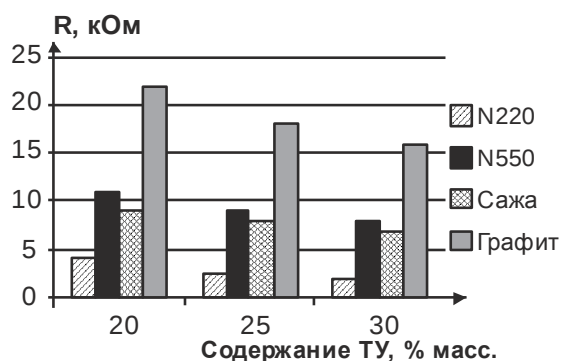


Рис. 2. Влияние содержания и формы углерода в полиэтиленовом композите на электрическое сопротивление ТКЭ.

дальнейших исследований. Поскольку кислородсодержащие поверхностные группы уменьшают электропроводность частиц и затрудняют их агрегирование, наименьшим сопротивлением обладали ТКЭ, изготовленные из марок ТУ с малым содержанием летучих компонентов N220 и N550 (рис. 2).

Увеличение содержания углерода в композите до 30 % приводит к увеличению величины и воспроизводимости аналитических сигналов (АС) определяемых элементов (рис. 3). Наиболее высокой чувствительностью обладают ТКЭ из ТУ N220, содержа-

щие частицы углерода с минимальным из исследуемых размером. На воспроизводимость АС мало оказывает влияние форма углерода, а значит, и размер частиц углерода в композите. Наибольшим «временем жизни» обладают ТКЭ, приготовленные с применением ТУ N220 и ацетиленовой сажи (рис. 4). Общим для этих модификаций является более высокая структурность по сравнению с ТУ N550 и спектральным графитом.

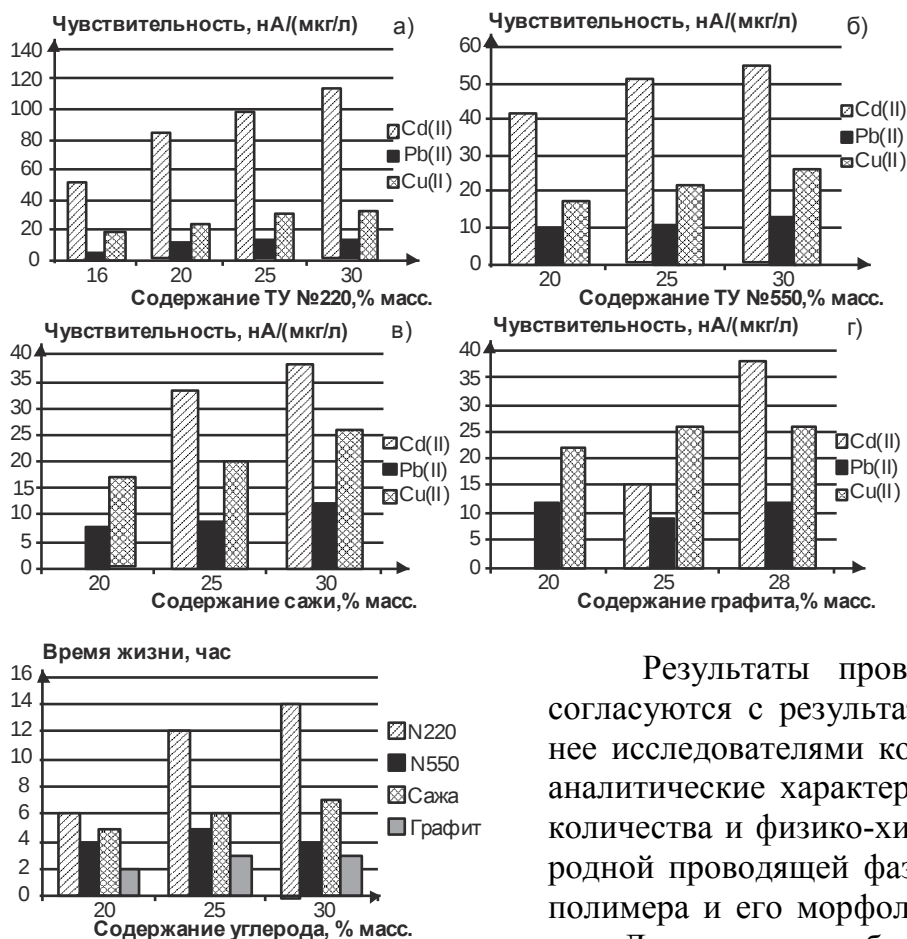


Рис. 3. Влияние на чувствительность определения Cd(II), Pb(II), Cu(II) содержания в полиэтиленовом композите ТУ N220 (а), N550 (б), ацетиленовой сажи (в); спектрального графита (г).

Рис. 4. Влияние содержания углерода в ТКЭ на его время работы без обновления поверхности.

Результаты проведенных исследований согласуются с результатами, полученными ранее исследователями композитных электродов: аналитические характеристики ТКЭ зависят от количества и физико-химических свойств углеродной проводящей фазы, химических свойств полимера и его морфологии в твердом состоянии. Дополнительно был сделан вывод о значительном влиянии на свойства ТКЭ качества исходного углерода и полиэтилена, а также условий приготовления композита: температуры расплава, скорости вращения шнека, времени перемешивания и давления впрыска композита в электродный корпус. Более сильное влияние на характеристики ТКЭ оказывают свойства углерода. Увеличению чувствительности ТКЭ способствует уменьшение размера частиц углерода, увеличению времени работы без обновления поверхности – увеличение структурности углерода. Свойства полимера в большей степени влияют на технологию изготовления композита и условия литья композита в корпус электрода. Оптимальное содержание углерода в полиэтиленовом композите: (25÷30) %. Для получения воспроизводимых характеристик ТКЭ необходим тщательный контроль за технологией изготовления композита.

1.2. Твердые углеродсодержащие композитные электроды из промышленно выпускаемых полиэтиленовых концентратов технического углерода

В качестве исходного композита были исследованы концентраты технического углерода (ТУ), выпускаемые промышленно и широко применяемые в качестве составной части для приготовления различных композиций полиэтилена, стойких к

термоокислительному и фотоокислительному старению. На основании результатов предыдущих исследований для изготовления ТКЭ были взяты полиэтиленовые концентраты с содержанием ТУ N220 20 и 30 %, а также 40, 45 и 50 % («Ampraset», Бельгия). Увеличение содержания ТУ в композите приводит к уменьшению сопротивления ТКЭ, увеличению АС Cd(II), Pb(II), Cu(II) (рис.5а). Однако, при увеличении содержания ТУ свыше 30 % ухудшается воспроизводимость АС (рис. 5б), уменьшается «время жизни» ТКЭ (рис. 5в). Дополнительно были проведены исследования по применению ТКЭ в качестве подложки для формирования золотых микроэлектродных ансамблей (Au-МЭА). Увеличение количества углерода в концентрате приводит к увеличению ИВ-сигнала As(III), Hg(II), Cu(II), Se(IV), но при содержании ТУ свыше 30 % ухудшаются соотношение сигнал/помеха и воспроизводимость сигнала (рис. 6). Таким образом, твердые композитные электроды, изготовленные из полиэтиленового концентрата с содержанием 30 % ТУ, имеющего размер частиц 24-33 нм, (далее по тексту – ТКЭ) позволяют получить оптимальные аналитические характеристики определения микроэлементов как без дополнительной обработки поверхности электрода, так и при ее модифицировании золотом.

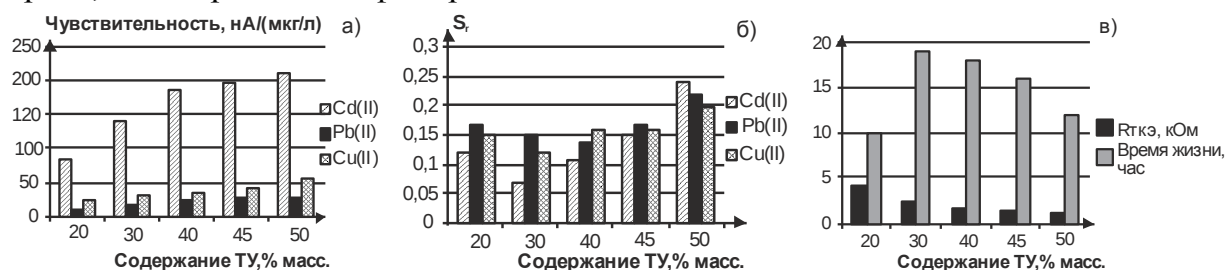


Рис. 5. Влияние содержания ТУ в полиэтиленовом концентрате на чувствительность (а) и воспроизводимость (б) аналитического сигнала Cd(II), Pb(II), Cu(II), электрическое сопротивление и время работы без обновления поверхности (в) ТКЭ.

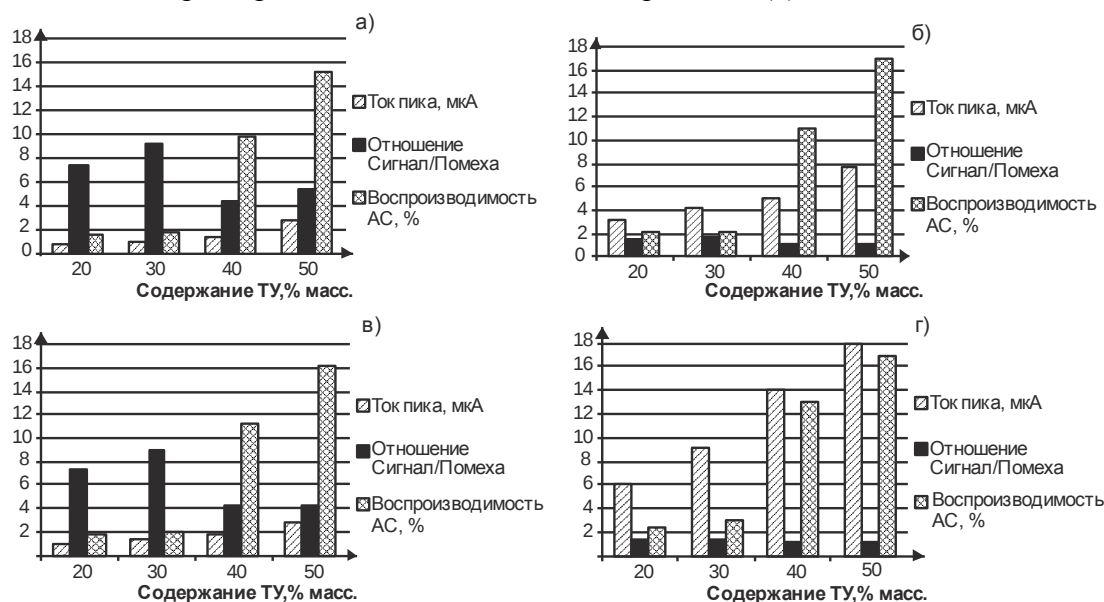


Рис. 6. Влияние содержания ТУ в полиэтиленовом концентрате на характеристики ИВ-сигнала As(III) (а), Hg(II) (б), Cu(II) (в), Se(IV) (г), регистрируемого на Au-МЭА, сформированном на поверхности ТКЭ.

Изучение влияния условий литья ТКЭ на их свойства выявило: 1) оптимальными являются параметры литья ТКЭ, позволяющие сохранить физико-химические характеристики концентрата углерода и предотвращающие появление пустот в объеме композита электрода и местах контакта композита с токовыводящим контактом

($t=145\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P=65\text{ кг/см}^2$; время выдержки 120 с); 2) материал корпуса электрода и технология литья должны обеспечивать сплавление композита и корпуса электрода, не допуская наличия воздушной прослойки между ними. На основании результатов проведенных исследований был разработан и внедрен в производство (НПП «Томьяналит») способ изготовления ТКЭ из полиэтиленового концентрата технического углерода. Микроскопическое исследование различных вариантов среза ТКЭ на полиэтиленовой основе, изготовленных по разработанному способу, показало, что она представляет собой полиэтиленовую основу с распределенными в ней микрочастицами проводящего материала – технического углерода. Характер распределения частиц углерода на поверхности и в объеме ТКЭ идентичен структуре исходного полиэтиленового концентрата: частицы углерода образуют цепочки проводящих участков со скоплением углеродных частиц («узлов») в местах перекрывания. Толщина цепочек не превышает 300 нм, диаметр «узлов» - 500 нм. Количество полиэтилена в объеме электрода превосходит количество углерода, а производители используемого для изготовления электрода концентрата гарантируют равномерное распределение частиц углерода в полиэтиленовой матрице. Циклические вольтамперные кривые на ТКЭ, полученные в растворе $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, имеют вид, характерный для электродов в форме микроэлектродных ансамблей. Это дает основание рассматривать поверхность ТКЭ как углеродный микроэлектродный ансамбль.

1.3. Аналитическое применение твердых углеродсодержащих композитных электродов на полиэтиленовой основе

Рабочая область потенциалов ТКЭ на полиэтиленовой основе сопоставима с областью рабочих потенциалов стеклоуглеродных и импрегнированных графитовых электродов (табл. 1).

Таблица 1. Рабочая область потенциалов ТКЭ в диапазоне тока (-2,0÷2,0) мкА.

Фоновый раствор, 0,01 М (обескислорожен продувкой азотом)	Рабочий диапазон потенциалов, В
HClO_4	-1,2...1,6
H_2SO_4	-1,0...1,6
HCl	-1,2...1,6
H_3Cit	-1,3...1,4
KNO_3	-1,6...1,0
Na_2SO_3	-1,6...1,4
KOH	-1,8...0,8

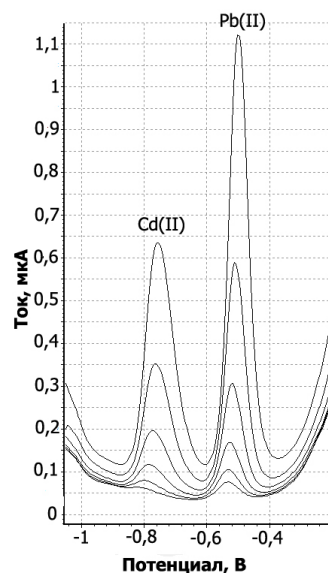


Рис. 7. Вольтамперные кривые $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ на ТКЭ в присутствии 0,5 мг/л $\text{Bi}(\text{III})$. Условия опыта: фоновый раствор: фосфатный буфер; $E_z = -1,8\text{ В}$, $\tau_z = 60\text{ с}$; $C_{\text{Cd}(\text{II}), \text{Pb}(\text{II})} = 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3\text{ мкг/л}$.

Следующие недостатки ТКЭ ограничивают их применение в вольтамперометрическом анализе без дополнительного модифицирования поверхности: 1) чувствительность ТКЭ для большинства неорганических элементов уступает чувствительности модифицированных ТКЭ; 2) на ТКЭ более сильно проявляются межэлементные взаимодействия с образованием интерметаллических соединений; 3) на емкостной ток ТКЭ сильное влияние оказывает работа в кислых и слабокислых растворах при потенциалах отрицательнее -0,4 В в присутствии растворенного кислорода и отрицательнее -1,6 В в деаэрированных растворах, что хотя и приводит к увеличению их

чувствительности (например, при определении Cr(VI) и Fe(II)/Fe(III)), но при этом значительно сокращает время их работы без обновления поверхности.

Увеличить чувствительность ТКЭ можно путем использования дифференциальной импульсной развертки потенциала (при работе в сильно разбавленных фоновых растворах); уменьшить межэлементное взаимодействие и одновременно повысить чувствительность – путем внесения в анализируемый раствор ионов Bi(III) (рис. 7), Hg(II), Fe(II), Fe(III).

С применением в качестве индикаторного ТКЭ на полиэтиленовой основе разработана методика ИВ-определения серебра в питьевых, природных и сточных водах (МУ № 31-12/06 ФР.1.31.2006.02430) со следующими условиями регистрации ИВ-сигнала Ag(I): фоновый раствор – 0,04 М KNO₃, $E_3 = -0,6$ В, $\tau_3 = 80$ с. Градуировочный график линейен в области концентраций Ag(I) от 0,020 до 5,0 мкг/л. Предел обнаружения (3 σ критерий) составляет 0,0050 мкг/л, что находится на уровне наиболее чувствительных методик определения серебра. Отличительной особенностью методики является не только высокая чувствительность определения элемента, позволяющая анализировать питьевые воды без концентрирования, но и высокая воспроизводимость ИВ-сигнала Ag(I) и «время жизни» ТКЭ не менее двух месяцев непрерывной работы без обновления и активации поверхности.

1.4. Контроль качества твердых углеродсодержащих композитных электродов при их серийном производстве

При решении проблемы контроля качества ТКЭ при их серийном производстве применяли способ характеристики морфологии поверхности ТКЭ на основе хроноамперометрических измерений. В качестве структурочувствительного параметра электрохимического процесса использовали предельный диффузионный ток, который, как известно из литературных данных, зависит от геометрии электрода. Так как наибольшее применение ТКЭ нашли в качестве подложки для создания золотых микроэлектродных ансамблей, был рассмотрен процесс электроосаждения золота на поверхность ТКЭ и проведено сравнение экспериментально регистрируемого тока с моделями диффузионного тока к плоскому макроэлектроду и к ансамблю микроэлектродов, имеющих форму полусферы, диска и полосы. Электроосаждение золота проводили из растворов H₂AuCl₄ при постоянном потенциале в области предельного тока (отрицательнее 0,4 В) и в отсутствии перемешивания раствора.

Предположим, что электроосаждение золота протекает в условиях отсутствия конвекции по схеме:



При этом миграция незначительна и не оказывает влияния на общий ток, а диффузия реагирующих веществ и продуктов происходит только вдоль нормали к поверхности электрода. В этих условиях для описания изменения концентрации вещества во времени применимо уравнение второго закона Фика:

$$\frac{\partial C^0}{\partial t} = D \nabla^2 C^0, \quad (2)$$

где ∇^2 - оператор Лапласа, вид выражения для которого зависит от геометрии электрода.

При начальных и граничных условиях $C_{\text{Ox}}(x, 0) = C_{\text{Ox}}^0$; $C_{\text{Ox}}(\infty; t) = C_{\text{Ox}}^0$; $C_{\text{Ox}}(0; t) = C_{\text{Ox}}^s = \text{const}$ ($E = \text{const}$) для большого плоского электрода решение уравнения второго закона Фика имеет вид:

$$I_d = nFSD \frac{C_{Ox}^0 - C_{Ox}^s}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (3)$$

Для модели представления ТКЭ в виде плоского макроэлектрода предельный диффузионный ток восстановления Au(III) ($C_{Ox}^s = 0$) может быть описан уравнением Коттрелла для полубесконечной линейной диффузии к плоской поверхности площадью S :

$$I_d = nSFC_{Ox}^0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \quad (4)$$

где S – площадь поверхности электрода; C_{Ox}^0 – концентрация Au(III) в растворе.

Рассчитанные по уравнению (4) значения предельного диффузионного тока на электроде с площадью поверхности, равной геометрической площади поверхности ТКЭ ($0,119 \text{ см}^2$) и площади углеродной поверхности ТКЭ ($0,0357 \text{ см}^2$), а также экспериментально регистрируемые на ТКЭ хроноамперограммы приведены на рис. 8 (каждая из экспериментальных зависимостей получена путем усреднения данных, зарегистрированных на шести ТКЭ). Для модели ТКЭ в виде большого плоского электрода характер теоретически рассчитанных хроноамперограмм отличается от характера экспериментально зарегистрированных. При этом экспериментальное значение тока восстановления Au(III) близко к теоретическому, рассчитанному для электрода с площадью поверхности равной общей геометрической поверхности ТКЭ при времени осаждения золота, превышающем 20 с.

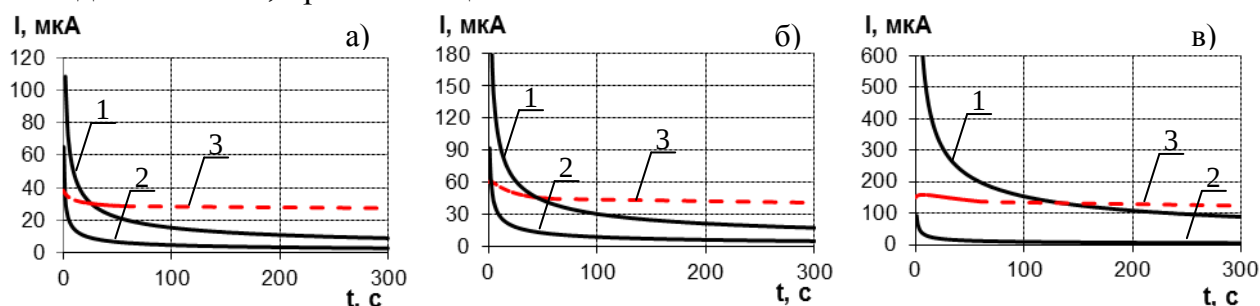


Рис. 8. Хроноамперные кривые в растворе 2,5 (а), 5 (б), 25 (в) mM HAuCl_4 , рассчитанные по уравнению Коттрелла (4) для $S=0,119 \text{ см}^2$ (1); $0,0357 \text{ см}^2$ (2) и полученные экспериментально (3).

Более высокие значения токов, наблюдаемые экспериментально при больших временах электроосаждения, можно объяснить, если предположить, что поверхность ТКЭ представляет собой ансамбль углеродных микроэлектродов. В этом случае увеличение тока, по сравнению с током, вызванным линейной диффузией, может быть связано с расширением фронта диффузии из-за «краевого эффекта» (усилением радиального потока), возникающим при восстановлении Au(III) на углеродных микроэлектродах, один из размеров которых не превышает 1 мкм и сравним с толщиной диффузионного слоя. В этих условиях диффузионный слой становится неплоским.

Для проверки гипотезы о состоянии поверхности ТКЭ в виде углеродного микроэлектродного ансамбля сделаны предположения: 1) углеродные микроэлектроды имеют одинаковый размер и одинаковую площадь поверхности; 2) восстановление Au(III) протекает на изолированных углеродных микроэлектродах и ток восстановления складывается из диффузионных токов к каждому микро электроду:

$$I_d = NI_{MЭ}, \quad (5)$$

где N – число микроэлектродов в ансамбле; $I_{MЭ}$ – предельный диффузионный ток к углеродному микро электроду.

Оценка соотношения нестационарной и стационарной составляющей диффузионного тока к микроэлектродам радиусом (r) 100; 200; 300 и 400 нм в соответствии с (6) показала (рис. 9), что для времени электроосаждения Au(III) более 1 с доля линейной диффузии в диффузионном токе составляет менее 1 %.

$$a = \frac{nFS\sqrt{DC_{Ox}^0}}{\sqrt{\pi \cdot t}} / \frac{nFSDC_{Ox}^0}{r} \cdot 100\% = \frac{r}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot 100\% \quad (6)$$

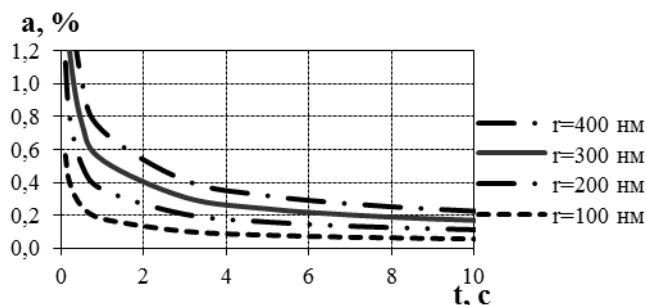


Рис. 9. Зависимость соотношения нестационарной и стационарной составляющей диффузионного тока к микро электроду радиусом 100; 200; 300 и 400 нм.

Это дает основание при оценке предельного диффузионного тока к ансамблю изолированных микроэлектродов пренебречь значением тока, вызванным линейной диффузией. Для расчета предельного диффузионного тока к углеродным микроэлектродам использовали решения второго закона Фика (2) с применением соответствующего оператора Лапласа, описанные в литературе, и формулы расчета площади поверхности микроэлектродов различной геометрии. Для микроэлектродов

в форме полусферы:

$$I_{MЭ(полусфера)} = 2\pi FDC_{Ox}^0 r; \quad (7)$$

в форме диска:

$$I_{MЭ(диск)} = 4nFDC_{Ox}^0 r; \quad (8)$$

в форме полосы (при больших временах):

$$I_{MЭ(полоса)} = \frac{2\pi \cdot nFDC_{Ox}^0 l}{\ln(64Dt/w^2)}; \quad (9)$$

в форме полосы (при начальных временах):

$$I_d = nlwFC_{Ox}^0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \quad (10)$$

где r – радиус микроэлектрода; w – ширина микроэлектрода; l – длина микроэлектрода.

Число микроэлектродов в ансамбле N рассчитывали двумя способами: 1) по площади углеродной поверхности ТКЭ; 2) по экспериментально наблюдаемому в начальный момент времени максимальному току восстановления Au(III) (табл. 2, 3).

Таблица 2. Число углеродных микроэлектродов на поверхности ТКЭ в форме диска (полусферы), млн. шт. ($C_{Au(III)}^0 = 5$ mM; $E_0 = 0$ В; $\tau_0 = 0,5$ с).

Способ расчета	Радиус микроэлектродов			
	200 нм	300 нм	400 нм	500 нм
1	28	13	7,1	4,6
2	0,053 (0,034)	0,035 (0,022)	0,026 (0,017)	0,021 (0,014)

Число микроэлектродов в форме диска и полусферы, рассчитанное по площади углеродной поверхности, более чем в 200 раз превышает рассчитанное по максимально наблюдаемому току. Для микроэлектродов в форме полос отношение числа микроэлектродов, рассчитанных по экспериментальному току, к числу микроэлектродов, рассчитанных по площади углеродной поверхности, зависит от концентрации раство-

ра золота и составляет 11 % для 25 мМ HAuCl_4 ; 21 % для 5,0 мМ HAuCl_4 и 26 % для 2,5 мМ HAuCl_4 .

Таблица 3. Число углеродных микроэлектродов на поверхности ТКЭ в форме полосы шириной 0,2 мкм, млн. шт. ($C_{\text{Au(III)}}^0 = 5 \text{ мМ}$; $E_0 = 0 \text{ В}$; $\tau_0 = 0,5 \text{ с}$).

Способ расчета	Длина микроэлектродов, мкм			
	1,0	2,0	3,0	4,0
1	18	8,9	6,0	4,5
2	3,7	1,9	1,3	0,94

Наиболее точно описывают экспериментальные значения тока восстановления Au(III) данные, полученные, исходя из предположения, что поверхность ТКЭ представляет собой ансамбль углеродных микроэлектродов в форме полос. Данное предположение подтверждается фотографиями поверхности ТКЭ, по которым видно, что форма углеродных микроэлектродов наиболее близка к форме полос.

Диффузионный ток к микроэлектроду в форме полосы зависит от времени (9; 10). Исходя из уравнений (5) и (9) теоретическая хроноамперограмма для ансамбля изолированных микроэлектродов в виде полосы может быть рассчитана по уравнению:

$$I(t) = NI_{MЭ(полоса)}(t) = N \frac{2\pi \cdot nFDC_{\text{Ox}}^0 l}{\ln(64Dt / w^2)} \quad (11)$$

Проведенные расчеты показали (рис. 10), что хроноамперные кривые, полученные экспериментально, могут быть описаны уравнением (11) в случае расчета числа микроэлектродов по уравнению:

$$N = \frac{I(t)_{\text{эксп}}}{I_{MЭ}}, \quad (12)$$

где $I(t)_{\text{эксп}}$ - значение тока, экспериментально наблюдаемого в момент времени t ; $I_{MЭ}$ - диффузионный ток к отдельному микроэлектроду в форме полосы, рассчитанный по выражению (9) для времени t .

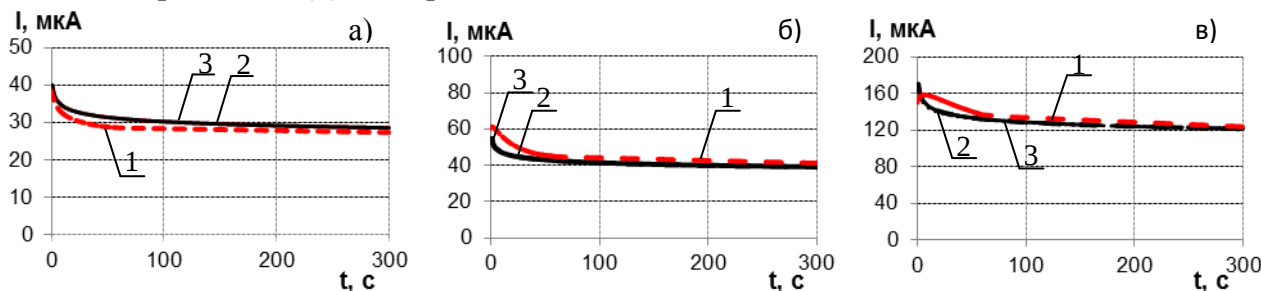


Рис. 10. Экспериментальные (1 – пунктирная линия) и теоретические (2; 3) хроноамперные кривые в растворе 2,5 мМ (а), 5 мМ (б), 25 мМ (в) мМ HAuCl_4 , рассчитанные по уравнению (11) для $t=300 \text{ с}$; $w=0,2 \text{ мкм}$, $l=1 \text{ мкм}$ (2); 3 мкм (3).

Применение уравнения (11) для проверки качества серийно изготавливаемых ТКЭ показало, что ТКЭ, для которых токи на рассчитанной и экспериментальной хроноамперограммах различаются менее чем на 15 %, имеют удовлетворительные аналитические характеристики.

2. ТВЕРДЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕРЕБРОМ И РТУТЮ

Начиная с 2000 г., в зарубежных изданиях растет число публикаций о применении вместо ртутных электродов твердых амальгамных электродов (работы Mikkelsen, Yosypchuk, Novotny и др.). Такие электроды не содержат жидкую ртуть, но имеют электрохимические свойства, подобные свойствам традиционных ртутных электро-

дов. Хотя по чувствительности твердые амальгамные электроды в большинстве случаев уступают ртутным электродам, широкая рабочая область потенциалов в катодной области от 0,7 до -2,0 В (отн. х.с.э.), легкость изготовления и возможность создания электродов различной геометрии делают их перспективными для применения в вольтамперометрических измерениях.

В своей работе мы исследовали несколько новых, ранее в литературе неописанных путей повышения чувствительности серебряных амальгамных электродов (АЭ): 1) модифицирование серебром и ртутью ТКЭ; 2) при измерениях перемешивание растворов путем вибрации индикаторного электрода, что позволило использовать стержневые серебряные электроды ($l=8,0$ мм; $d=1,1$ мм), модифицированные амальгамой серебра; 3) применение ультрафиолетового облучения (УФО) электрохимической ячейки. Для получения амальгамы серебра использовали следующие способы: 1) непосредственный контакт серебра со ртутью; 2) электроосаждение ртути и серебра на ТКЭ, серебряный электрод (AgЭ), серебряный электрод, предварительно выдержанный в металлической ртути 48 ч. с последующей очисткой поверхности в УЗ-ванне (Ag/HgЭ); 3) перетирание мелкодисперсного серебра с металлической ртутью. В ходе проведенных экспериментов выбрали оптимальные условия получения пастовых и твердых амальгамных электродов различными способами, позволяющими регистрировать максимальный аналитический сигнал при максимальном соотношении сигнал / помеха (табл. 4).

Основными факторами, влияющими на величину аналитического сигнала, являются соотношение количеств серебра и ртути в амальгаме и время выдерживания амальгамы перед проведением измерений, т.е. факторы, от которых зависит состояние системы Hg-Ag. Увеличение серебра на поверхности электрода приводит к уменьшению чувствительности определения кадмия, но при этом значительно увеличивается «время жизни» электрода, расширяется диапазон линейности градуировочного графика, улучшается воспроизводимость АС, благодаря чему увеличивается точность результатов измерений. Путем варьирования соотношения серебра и ртути на поверхности электродов установлено, что оптимальное соотношение Hg:Ag составляет от 20:1 до 50:1 (рис. 11).

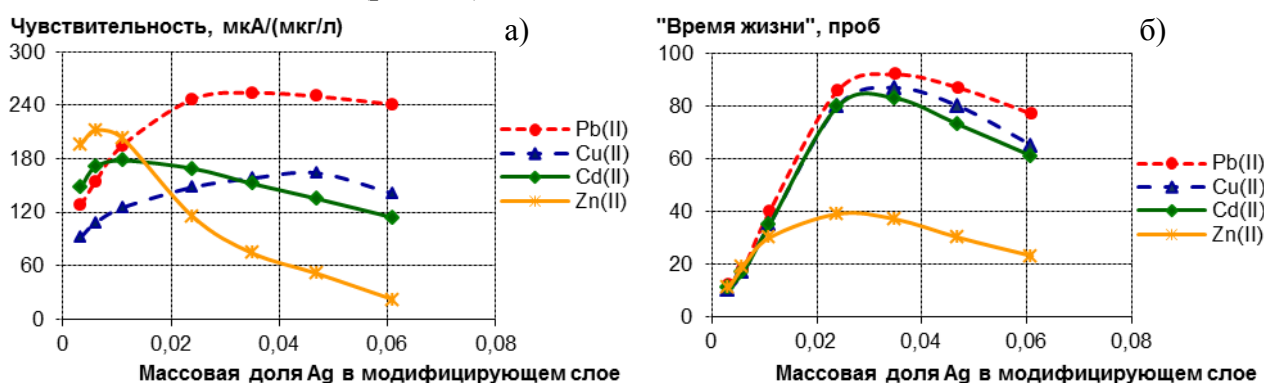


Рис. 11. Зависимость чувствительности (тангенса угла наклона градуировочного графика) (а) и «времени жизни» (б) от массовой доли серебра в модифицирующем слое электрода. Условия опыта: фоновый раствор: 0,3 М НСООН, $E_s = -1,5$ В; $\tau_s = 30$ с, УФО.

Модифицирование поверхности ТКЭ серебром и ртутью позволяет получить электроды, имеющие высокую чувствительность, однако их «время жизни» не превышает 32 проб. Максимальными чувствительностью и временем работы без обновления поверхности («временем жизни») обладают электроды, полученные модифицированием серебряной подложки, предварительно пропитанной ртутью.

Таблица 4. Метрологические характеристики определения Cd(II) и Pb(II) на ртутных электродах и электродах, модифицированных серебром и ртутью. Условия опыта: фоновый раствор: 0,3 М НСООН, $E_3 = -1,2$ В; $t_3 = 60$ с ($n=15$, $P=0,95$).

Индикаторный электрод			Условия формирования рабочей поверхности		Диапазон линейности ГГ, мкг/л		ПО (3 σ критерий), мкг/л		Показатель точности, $\pm\delta$, %		«Время жизни», проб, не менее
Модификатор	Подложка	$S_{\text{геом}}, \text{мм}^2$			Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	
Hg	AgЭ	25,4	Электролиз Hg из р-ра $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. при $I=2,5$ мА	$t_3=200$ с	0,20-70	0,20-70	0,07	0,07	16	19	12
				$t_3=400$ с	0,30-80	0,30-80	0,1	0,1	17	21	16
				$t_3=600$ с	0,50-80	0,60-90	0,3	0,4	23	25	21
Hg	ТКЭ	11,9	Электролиз Hg из р-ра $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. при $I=1,5$ мА	$t_3=100$ с	0,60-10	0,50-9	0,3	0,2	14	17	3
				$t_3=200$ с	1,1-15	1,0-17	0,4	0,4	16	19	3
				$t_3=400$ с	1,8-40	2,0-35	1,5	1,5	21	23	4
Hg/Ag	ТКЭ	11,9	Последовательный электролиз Ag при $E_3=-0,6$ В и $t_3=600$ с из р-ра AgNO_3 ($\text{pH}<3$) и Hg из р-ра $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. при $I=1,5$ мА $t_3=200$ с	$C_{\text{AgNO}_3}=0,02$ М	0,50-8,0	0,50-9,0	0,2	0,2	18	19	4
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,05$ М	1,0-12	0,8-11	0,4	0,3	21	22	5
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,10$ М	2,0-25	2,0-35	0,8	0,7	24	26	5
Hg/Ag	ТКЭ	9,5	Перетирание мелкодисперсного Ag с металлической Hg и нанесение полученной пасты на ТКЭ		2,0-65	2,0-80	0,4	0,3	19	22	32
Hg/Ag	AgЭ	25,4	Одновременный электролиз Hg и Ag из смеси $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. + AgNO_3 при $E_3=-0,6$ В, $t_3=600$ с	$C_{\text{AgNO}_3}=0,005$ М	0,40-80	0,30-90	0,2	0,1	16	19	12
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,01$ М	0,3-90	0,2-90	0,1	0,1	14	17	41
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,10$ М	2,0-70	2,0-70	0,7	0,9	21	23	3
Hg/Ag	AgЭ	25,4	Последовательный электролиз Hg из р-ра $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. при $I=1,5$ мА $t_3=600$ с и Ag из р-ра AgNO_3 при $I=1,0$ мА $t_3=50$ с	$C_{\text{AgNO}_3}=0,005$ М	0,10-80	0,10-80	0,06	0,05	17	19	43
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,01$ М	0,10-90	0,10-80	0,05	0,04	15	19	115
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,02$ М	1,0-100	0,7-90	0,4	0,3	19	23	15
Hg/Ag	Ag/HgЭ	25,4	Последовательный электролиз Hg из р-ра $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ насыщ. при $I=1,5$ мА $t_3=600$ с и Ag из р-ра AgNO_3 при $I=1,0$ мА $t_3=50$ с	$C_{\text{AgNO}_3}=0,005$ М	0,15-70	0,10-70	0,06	0,04	16	19	45
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,01$ М	0,20-80	0,10-80	0,09	0,05	14	17	175
				$C_{\text{AgNO}_3}=0,02$ М	1,5-90	1,0-100	0,7	0,4	18	24	14

ГГ – градуировочный график; ПО – предел обнаружения

По результатам проведенных исследований разработана методика приготовления серебряных модифицированных электродов (СЭМ), имеющих чувствительность, близкую к чувствительности ртутных пленочных электродов на серебряной подложке (РПЭ) и «время жизни» не менее 5 месяцев. Аналитические сигналы кадмия и свинца, зарегистрированные одновременно на СЭМ, хорошо разрешаются, что позволяет проводить их одновременное определение из одного раствора при 50-кратном избытке одного из элементов (табл. 5).

Таблица 5. Оптимальные условия одновременного определения Cd(II) и Pb(II) методом ИВ с применением в качестве индикаторных СЭМ и РПЭ ($P=0,95$; $n=18$).

Электрод	Удаление кислорода	Метод ИВ	Условия регистрации АС			C_{min} , мкг/л		ПО (3σ), мкг/л	
			C_{HCOOH} , М	E_z , В	$\tau_{конц}^{max}$, с	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)
РПЭ	Нет	ДИВА	0,20	-1,1	210	0,3	0,4	0,1	0,2
	УФО	ДИВА	0,75	-1,4	360	0,07	0,08	0,03	0,04
		ПТВА				0,08	0,1	0,04	0,05
СЭМ	Нет	ДИВА	0,40	-1,1	180	0,2	0,3	0,1	0,1
	УФО	ДИВА	0,75	-1,5	260	0,09	0,05	0,04	0,02
		ПТВА				0,1	0,07	0,05	0,03

Проведено исследование поведения селенит- и иодид-ионов в условиях фотодезактивации растворенного кислорода на ТКЭ и серебряных электродах, модифицированных ртутью, а также серебром и ртутью. Установлено, что при большом избытке ртути или серебра, приводящем к образованию соответствующей металлической пленки или жидкой амальгамы на поверхности электрода, величина аналитического сигнала уменьшается. Чувствительность амальгамных электродов к иодид-ионам возрастает при увеличении содержания серебра в амальгаме, к селенит-ионам – возрастает, но содержание серебра в амальгаме должно быть меньше, чем для иодид-ионов.

Дополнительно проведенные исследования по влиянию УФО на аналитический сигнал Se(IV) позволили сделать следующие выводы. 1) формирование осадка селена на различных видах ртутных и амальгамных электродов протекает по различным механизмам с образованием Se(0) либо селенида ртути в зависимости от типа индикаторного электрода, условий проведения электроконцентрирования (потенциал, pH раствора, наличие УФО) и концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки; 2) использование в качестве аналитического сигнала тока пика при $E_{п} = -(0,7 \pm 0,05)$ В, связанного с восстановлением Se(0) до H_2Se , позволяет достигнуть более высокой чувствительности определения, по сравнению с электровосстановлением селенидов металлов. Так же как для кадмия и свинца, более продолжительное время работы без обновления поверхности и более высокую чувствительность как к иодид-, так и к селенит-ионам имеют Hg/AgЭ, модифицированные ртутью и серебром (СЭМ). Оптимальные условия определения иодид- и селенит-ионов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) приведены в таблице 6.

Проведенные исследования показали, что твердые АЭ могут эффективно применяться для определения микропримесей. Путем варьирования соотношения Hg:Ag и природы подложки можно создавать электроды, имеющие различные аналитические характеристики. Наиболее перспективными являются АЭ на серебряной подложке, предварительно выдержанной в металлической ртути не менее 48 ч., главными

преимущества которых: низкая токсичность и большое время жизни с сохранением высокой чувствительности определения элементов, свойственной РПЭ.

Таблица 6. Оптимальные условия определения иодид- и селенит-ионов методом ИВ с применением СЭМ. Условия опыта: шаг развертки 5 мВ, задержка измерения 20 мВ, амплитуда волны 30 мВ, $Wp=60$ мВ/с ($P=0,95$; $n=18$).

Ана-лит	Удаление кислорода из раствора	Условия регистрации аналитического сигнала		Метод	E_n , В	ПО (3 σ критерий), мкг/л
		C_{HCOOH} , М	E_3 , В			
I(I)	Нет	0,10	-0,05	ДИВА	$-(0,46 \pm 0,01)$	0,040
	Азотом	0,05	-0,15	ДИВА	$-(0,46 \pm 0,01)$	0,020
				ПТВА	$-(0,45 \pm 0,01)$	0,060
	УФО	0,50	-0,05	ДИВА	$-(0,44 \pm 0,01)$	0,0040
				ПТВА	$-(0,42 \pm 0,01)$	0,015
Se(IV)	УФО	0,75	0,1	ДИВА	$-(0,44 \pm 0,01)$	0,0045

В ходе исследований ТКЭ, модифицированных ртутью и серебром, было замечено, что нанесение ртути на поверхность ТКЭ при УФО модифицирующего раствора позволило сформировать поверхность электрода в виде ртутного микроэлектродного ансамбля (Hg-МЭА), обладающий высокой чувствительностью к Cd(II), Pb(II), Cu(II) и Zn(II) (рис. 12). Наличие в моделирующем растворе микроколичеств определяемых элементов способствует увеличению чувствительности определения элементов с использованием Hg-МЭА. Hg-МЭА имеют ряд особенностей: 1) токи пиков очень маленькие – на уровне нА (в 100 раз меньше, чем токи, регистрируемые на ртутных пленочных электродах), что требует применения высокочувствительных по току вольтамперометрических анализаторов; 2) высокая воспроизводимость АС – не более 2 %; 3) высокая чувствительность Hg-МЭА к кислороду, поэтому для достижения высокой чувствительности измерений необходимо проводить фотодезактивацию растворенного кислорода. В присутствии кислорода возможно проведение измерений, но чувствительность определения этих элементов ухудшается более, чем на порядок.

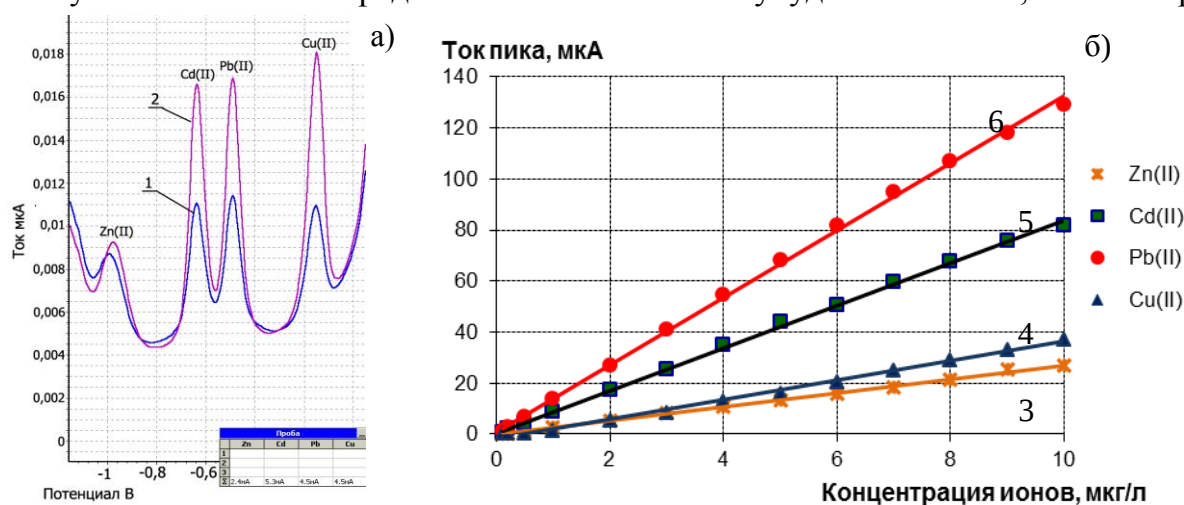


Рис.12. Дифференциальные импульсные вольтамперные кривые (а) и градуировочные графики (б) ИВ-определения ионов Zn(II) (3), Cu(II) (4), Cd(II) (5), Pb(II) (6), на Hg-МЭА. Условия опыта: фоновый раствор: 0,2 М HCOOH + 0,02М KCl, $C_{Zn(II),Cd(II),Pb(II),Cu(II)} = 1,0$ мкг/л (1); 2,0 мкг/л (2); $E_3 = -1,6$ В; $\tau_3 = 30$ с; шаг развертки 5 мВ, задержка измерения 20 мВ, амплитуда волны 10 мВ, $Wp=70$ мВ/с.

С использованием Hg-МЭА можно анализировать не менее 70 проб без обновления поверхности электрода. Нижняя граница определяемых содержаний с использованием Hg-МЭА: Zn(II) - 0,1 мкг/л; Cd(II) и Pb(II) – 0,01 мкг/л; Cu(II) - 0,03 мкг/л. При этом воспроизводимость аналитических сигналов на Hg-МЭА выше, чем на РПЭ и СЭМ, а мешающее влияние цинка на аналитические сигналы кадмия, свинца и меди значительно меньше, чем для РПЭ. На Hg-МЭА меньше проявляется мешающее влияние ПАВ, что позволяет применять их для анализа проб без их предварительной минерализации. Например, определение содержания ионов кадмия и свинца в хлоридных растворах крови и слюны. С применением Hg-МЭА разработана и аттестована методика определения кадмия и свинца в биологических объектах.

3. ТВЕРДЫЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОТОМ

Много усилий различных авторов было посвящено разработке надежных методов изготовления золотых микро/наноструктур с заданными размерами и морфологией. Среди стратегий формирования контролируемых золотых микро/наноструктур метод электроосаждения является одним из наиболее удобных для применения в электроанализе. Подобраны условия электрохимического осаждения золота на стеклоуглеродный, пирографитовый, импрегнированный графитовый и углеродсодержащий ТКЭ, позволяющие получать золотую поверхность в виде ансамбля отдельно расположенных золотых микроэлектродов ($r < 3$ мкм). На основании результатов проведенных исследований (табл. 7) можно сделать следующие выводы: 1) золотые микроэлектродные ансамбли (Au-МЭА) позволяют получить более высокую чувствительность определения элементов по сравнению с золотыми пленочными электродами; 2) на аналитические характеристики Au-МЭА, сформированных на углеродсодержащей подложке, оказывает влияние электрохимическая активность ее поверхности, незанятой золотом; 3) лучшими аналитическими характеристиками обладают Au-МЭА, в которых поверхность, незанятая золотом, инертна; 4) в качестве подложки для создания микроэлектродных ансамблей перспективно использовать твердые композитные электроды, поверхность которых представляет ансамбль углеродных микроэлектродов, равномерно распределенных в объеме инертной полимерной матрицы композита.

Таблица 7. Аналитические характеристики определения As(III), Hg(II), Se(IV) на Au-МЭА ($P=0,95$; $n=18$).

Подложка Au-МЭА	Показатель повторяемости, σ_r , %			ПО (3 σ критерий), мкг/л			«Время жизни» Au-МЭА, проб		
	As	Hg	Se	As	Hg	Se	As	Hg	Se
Графит импрегнированный	29	26	24	0,03	0,05	0,6	15	11	10
Стеклоуглерод	11	15	17	0,07	0,7	0,9	22	18	17
Пирографит	7,3	9,2	9,5	0,02	0,08	0,5	25	18	21
Углеродсодержащий композит	5,8	8,5	7,4	0,009	0,05	0,04	175	94	89

Из фотографий поверхности ТКЭ, модифицированных золотом, видно, что золотая поверхность не является однородной, а представляет собой ансамбль микро-частиц золота, осажденных на частицах углерода, распределенных случайным образом на поверхности. Контролируя такие параметры электроосаждения, как потенциал (или ток), концентрация и уровень перемешивания модифицирующего раствора золо-

та, можно получать Au-МЭА с воспроизводимой структурой поверхности и размером золотых микроэлектродов от 100 до 2000 нм (рис. 13).

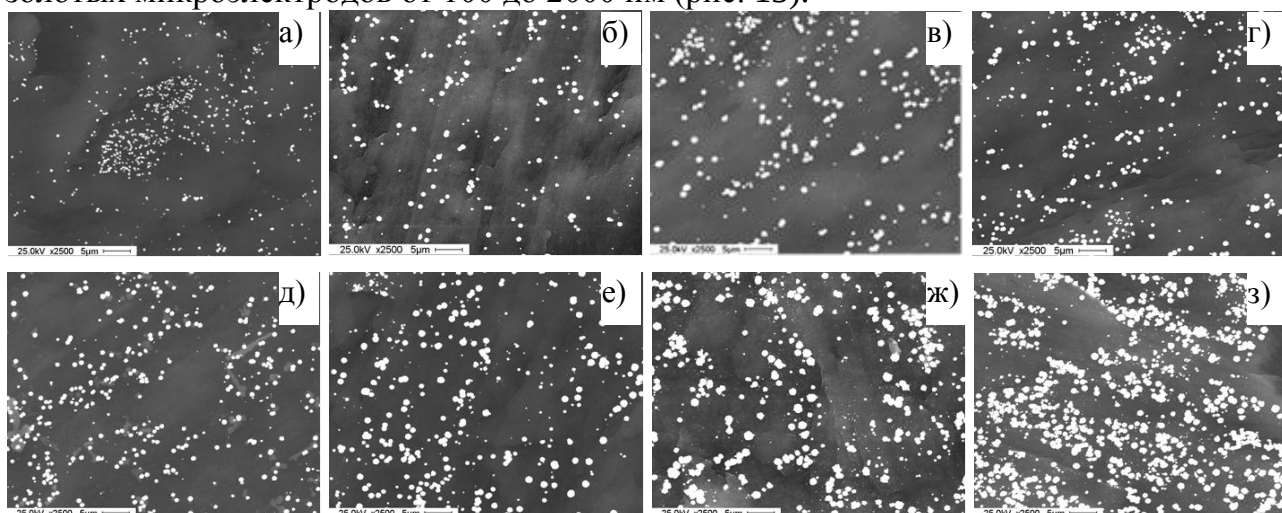


Рис. 13. Фотографии поверхности Au-МЭА, полученной путем электролиза раствора 5 мМ HAuCl_4 при $E_3=0$ В, $\tau_3=10$ с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 60 с (д), 180 с (е), 300 с (ж), 600 с (з).

Определение площади электроактивной золотой поверхности Au-МЭА проводили по методике, широко применяемой для оценки активности золотых электродов и описанной Trasatti и Petrii. Степень заполнения поверхности ТКЭ золотыми микроэлектродами, имеющими форму полусферы, оценивали по формуле:

$$\Theta = \frac{S_{Au}}{2 \cdot S_{ТКЭ}} \cdot 100\% = \frac{S_{Au}}{0.238} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где $S_{ТКЭ}$ – площадь геометрической поверхности ТКЭ; S_{Au} – площадь электроактивной золотой поверхности Au-МЭА.

Результаты расчетов показали, что чем большее количество золота осаждается на ТКЭ, тем более объемные золотые микроэлектроды формируются на его поверхности: увеличивается доля геометрической поверхности ТКЭ, занятая золотом, и при этом уменьшается доля золота, входящего в монослой. Это отвечает столбчатой структуре формирования осадка, известной в литературе. По фотографиям различных участков поверхности Au-МЭА оценивали минимальный (r_{min}) и максимальный радиус (r_{max}) микроэлектродов. Сделав допущение, что золотые микроэлектроды имеют форму полусферы, по площади активной поверхности Au-МЭА оценивали возможное максимальное N_{max} и минимальное N_{min} число микроэлектродов в ансамбле:

$$N_{max} = \frac{S_{Au}}{2\pi \cdot r_{min}^2} \quad (14); \quad N_{min} = \frac{S_{Au}}{2\pi \cdot r_{max}^2} \quad (15); \quad N = \frac{N_{max} + N_{min}}{2}, \quad (16)$$

где r_{min} и r_{max} – радиус золотых микроэлектродов, имеющих минимальный и максимальный размер соответственно.

С увеличением времени осаждения золота увеличивается площадь активной поверхности золота, ее увеличение в течение 80 с осаждения происходит за счет увеличения размера и числа золотых микроэлектродов (рис. 13, 14). При увеличении времени осаждения золота от 80 до 300 с увеличение площади активной поверхности происходит, главным образом, за счет увеличения размера микроэлектродов. Дальнейшее увеличение времени электроосаждения золота приводит к увеличению и числа, и размера микроэлектродов. Размер микроэлектродов и степень заполнения ими поверхности ТКЭ влияют на аналитические характеристики определения элементов на Au-МЭА (табл. 8, рис. 15, 16).

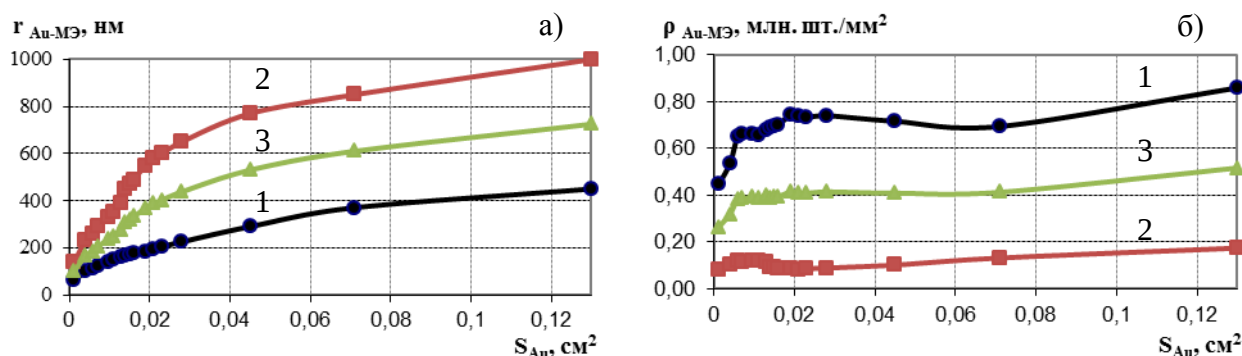


Рис. 14. Зависимость радиуса (а) и плотности распределения на поверхности ТКЭ (б) золотых микроэлектродов от площади активной поверхности Au-МЭА для микроэлектродов с минимальным (1), максимальным (2) и усредненным радиусом (3).

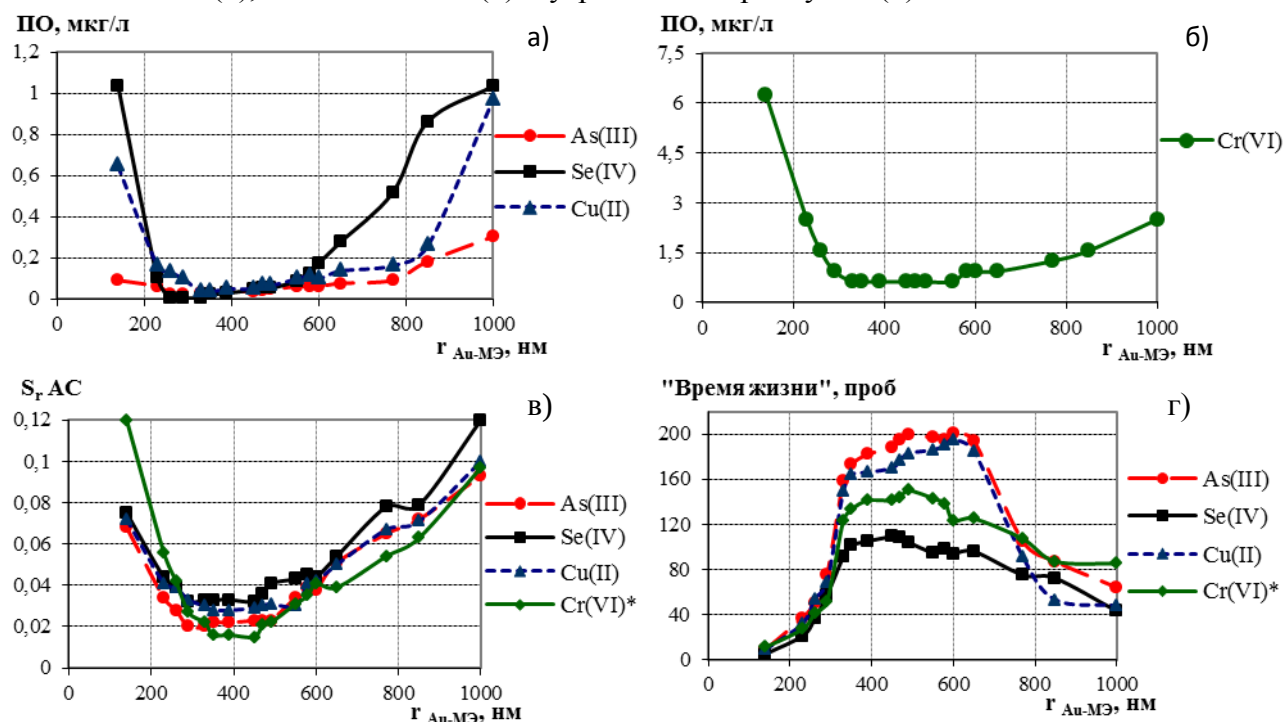


Рис. 15. Зависимости предела обнаружения (3σ критерий) As(III), Cu(II), Se(IV) (а), Cr(VI) (б); величины AC As(III), Cu(II), Se(IV), Cr(VI) (в); «времени жизни» Au-МЭА (г) от максимального радиуса золотых микроэлектродов.

Для оценки морфологии поверхности получаемых Au-МЭА и ее возможного влияния на аналитические характеристики Au-МЭА методами электрохимии использовали критерии Р.Комптона для четырех случаев вида диффузии в зависимости от геометрии электрода, три из которых относятся к распределению микроэлектродов в ансамбле. Случай 1 относится к макроэлектроду и характеризуется линейной диффузией и зависимостью от параметров по уравнению Шевича. Случай 4 – микроэлектроды в ансамбле очень плотно расположены ($r = d$, $\delta > r$, $\delta \gg d$, где δ - толщина диффузионного слоя, d - расстояние между микроэлектродами) подобен случаю 1, когда реализуется линейная диффузия из-за полного перекрытия фронтов диффузии к отдельным микроэлектродам. Для этих случаев вольтамперная кривая имеет форму пика и зависимость тока пика от скорости изменения потенциала - в соответствии с уравнением Шевича. Случай 2 - независимо расположенные микроэлектроды с радиальной диффузией к отдельным микроэлектродам. Случай 3 - независимо расположенные микроэлектроды, но с частично перекрывающимися фронтами диффузии (или с наличием краевых эффектов). Для этих случаев вольтамперные кривые

имеют предельное значение тока и степень зависимости предельного значения тока от скорости развертки потенциала находится в диапазоне от 0 до 0,5.

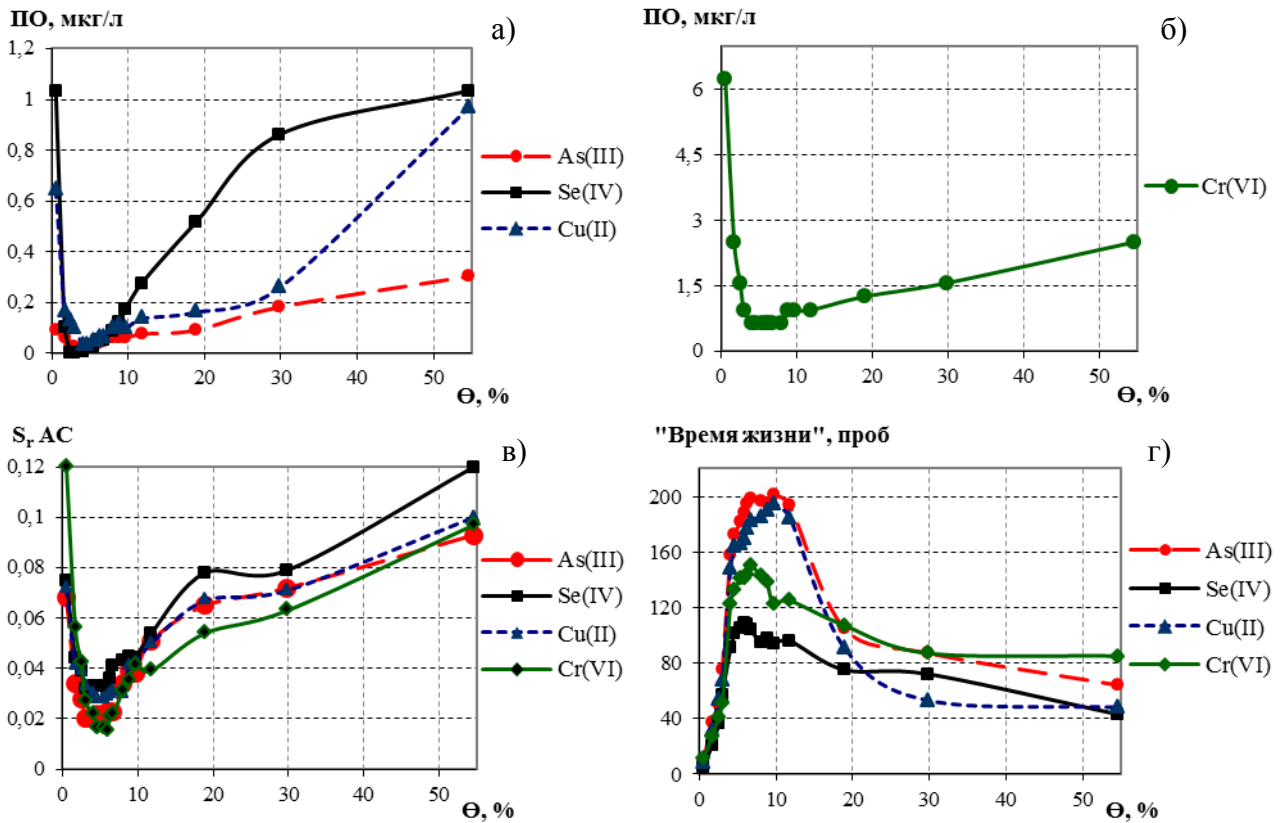


Рис. 16. Зависимости предела обнаружения As(III), Cu(II), Se(IV) (а), Cr(VI) (б); величины AC As(III), Cu(II), Se(IV), Cr(VI) (в); «времени жизни» Au-МЭА (г) от степени заполнения поверхности ТКЭ золотыми микроэлектродами.

Для проверки соответствия Au-МЭА с различной площадью поверхности двум крайним случаям сравнивали экспериментально полученное значение тока восстановления феррицианида на Au-МЭА и теоретического, рассчитанного для плоского дискового и микродискового электродов. Для расчетов применяли известные выражения, описанные в литературе (Ф.Шольц, Р.Комптон и др.). В соответствии с литературными данными ток восстановления при изменении потенциала может быть описан обобщенным выражением Рэндлса-Шевчика:

$$I_p = -\psi_{\text{нук}}(p) \sqrt{\frac{n^3 F^3 \nu D}{RT}} S C_0 \quad (17)$$

где $p = r \sqrt{\frac{nF\nu}{RTD}}$; ν - скорость изменения потенциала; S - площадь поверхности электрода; n , F , D , R , T имеют общепринятое значение.

При достаточно высокой скорости сканирования ($p \gg 1$) имеет место планарная диффузия, $\psi_{\text{нук}}(p) = 0,446$ и зависимость тока пика от скорости сканирования имеет такой же вид, как и выражение для плоского дискового электрода:

$$I_p = -0,446 \sqrt{\frac{n^3 F^3 \nu D}{RT}} S C_0 \quad (18)$$

В условиях стационарного состояния зависимость Рэндлса-Шевчика принимает вид, характерный для предельного тока процесса восстановления на микродисковом электроде:

$$I_{np} = -4nFD r C_0 \quad (19)$$

Таблица 8. Зависимость аналитических характеристик определения As(III), Se(IV), Cu(II) и Cr(VI) на Au-МЭА от времени электроосаждения золота на поверхность ТКЭ из 5 мМ HAuCl₄ (P=0,95; n=12).

Время осаждения Au, τ , с	Площадь актив- ной поверхности Au-МЭА, S_{Au} , см ²	Θ , %	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/л (τ =60 с; Cr(VI) – без концентрирования)				Воспроизводимость АС, S_r				«Время жизни» Au-МЭА, проб			
			As(III)	Se(IV)	Cu(II)	Cr(VI)*	As(III)	Se(IV)	Cu(II)	Cr(VI)*	As(III)	Se(IV)	Cu(II)	Cr(VI)*
2	0,0012±0,0002	0,50	0,3-1,1	3,0-6,0	2,0-3,0	20-50	0,068	0,075	0,072	0,12	9±2	5±2	9±3	11±3
10	0,0040±0,0004	1,7	0,2-1,5	0,3-1,5	0,50-4,0	8,0-32	0,034	0,044	0,041	0,056	37±4	21±3	32±5	27±4
15	0,0059±0,0006	2,5	0,08-0,15	0,008-0,04	0,4-5,0	5,0-50	0,028	0,039	0,039	0,042	50±7	36±5	54±7	41±6
20	0,0073±0,0007	3,0	0,08-0,28	0,007-0,07	0,30-6,0	3,0-80	0,025	0,032	0,033	0,027	75±5	57±6	68±7	51±6
25	0,0097±0,0014	4,1	0,09-1,8	0,02-0,12	0,10-7,0	2,0-100	0,024	0,033	0,032	0,022	158±12	91±9	149±12	123±12
30	0,011±0,002	4,6	0,10-3,5	0,06-0,31	0,10-8,0	2,0-120	0,022	0,033	0,03	0,016	173±12	101±10	164±16	133±11
35	0,013±0,002	5,5	0,12-4,0	0,08-0,95	0,15-8,0	2,0-120	0,022	0,033	0,028	0,016	182±13	105±10	166±16	141±10
40	0,014±0,003	5,9	0,12-4,0	0,13-2,5	0,15-8,0	2,0-130	0,023	0,032	0,029	0,015	188±11	109±9	170±15	141±11
45	0,015±0,003	6,3	0,14-5,0	0,15-4,6	0,20-9,0	2,0-140	0,023	0,036	0,030	0,021	195±15	108±10	177±12	144±12
50	0,016±0,003	6,7	0,15-5,0	0,15-5,2	0,20-10	2,0-150	0,024	0,041	0,031	0,022	199±15	104±12	183±12	150±10
60	0,019±0,003	8,0	0,20-5,0	0,25-5,5	0,30-11	2,0-170	0,034	0,043	0,03	0,031	197±14	95±8	186±15	143±14
75	0,021±0,004	8,8	0,20-6,0	0,35-6,0	0,35-11	3,0-150	0,039	0,045	0,041	0,035	195±17	98±10	190±19	138±17
90	0,023±0,004	9,7	0,20-6,0	0,50-6,5	0,30-12	4,0-160	0,038	0,044	0,042	0,041	201±21	94±10	195±24	123±14
120	0,028±0,005	12	0,25-7,0	0,80-15	0,42-11	3,0-120	0,051	0,054	0,05	0,039	194±19	96±12	185±21	125±18
180	0,045±0,007	19	0,30-8,0	1,5-22	0,50-10	3,0-100	0,065	0,078	0,067	0,054	105±24	75±15	91±22	107±20
300	0,071±0,009	30	0,60-11	2,5-30	0,80-15	5,0-140	0,072	0,079	0,071	0,063	87±16	72±13	53±12	87±15
600	0,13±0,02	55	1,0-20	3,0-40	3,0-7,0	8-120	0,093	0,12	0,10	0,097	64±11	43±9	48±14	85±18

Θ - степень заполнения поверхности ТКЭ золотыми микроэлектродами.

*Определение Cr(VI) проводили методом прямой вольтамперометрии.

Была рассмотрена гипотеза, что золотые микроэлектроды на поверхности ТКЭ расположены слишком близко к друг другу и Au-МЭА можно рассматривать как плоский электрод. При этом за площадь его поверхности может быть принята площадь активной золотой поверхности S_{Au} , зависящая от времени осаждения золота;

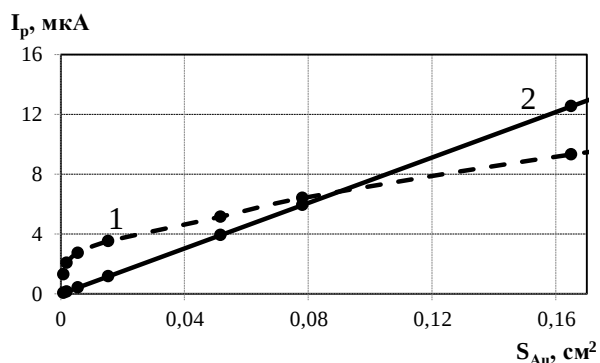


Рис. 17. Максимальный ток процесса восстановления феррицианида, регистрируемый экспериментально (1) и рассчитанный по выражению (18) для электрода с $S=S_{Au}$ (2). Условия опыта: концентрация феррицианида 0,0002 М, $v=0,2$ В/с.

площадь поверхности ТКЭ (диск с $S=0,119 \text{ см}^2$) или площадь поверхности углеродной фазы ТКЭ (30 % от площади поверхности ТКЭ: $0,0357 \text{ см}^2$). Сравнение экспериментального тока, регистрируемого на Au-МЭА с различной S_{Au} , и теоретического, рассчитанного по выражению (18) для плоского электрода с площадью поверхности $S=S_{Au}$; $S=S_{ТКЭ}=0,119 \text{ см}^2$ и $S=S_C=0,0357 \text{ см}^2$ (рис. 17; 18) показывает: 1) Au-МЭА, имеющие площадь активной поверхности более $0,09 \text{ см}^2$ обеспечивают большее значение тока восстановления, чем плоские дисковые электроды с такой же площадью поверхности; 2) Au-МЭА, имеющие пло-

щадь активной поверхности более $0,005 \text{ см}^2$ обеспечивают большее значение тока восстановления, чем плоские дисковые электроды с площадью поверхности $0,0357 \text{ см}^2$; 3) Au-МЭА, имеющие площадь активной поверхности более $0,116 \text{ см}^2$ обеспечивают больший ток восстановления, чем плоские дисковые электроды с площадью поверхности, равной площади поверхности ТКЭ $0,119 \text{ см}^2$.

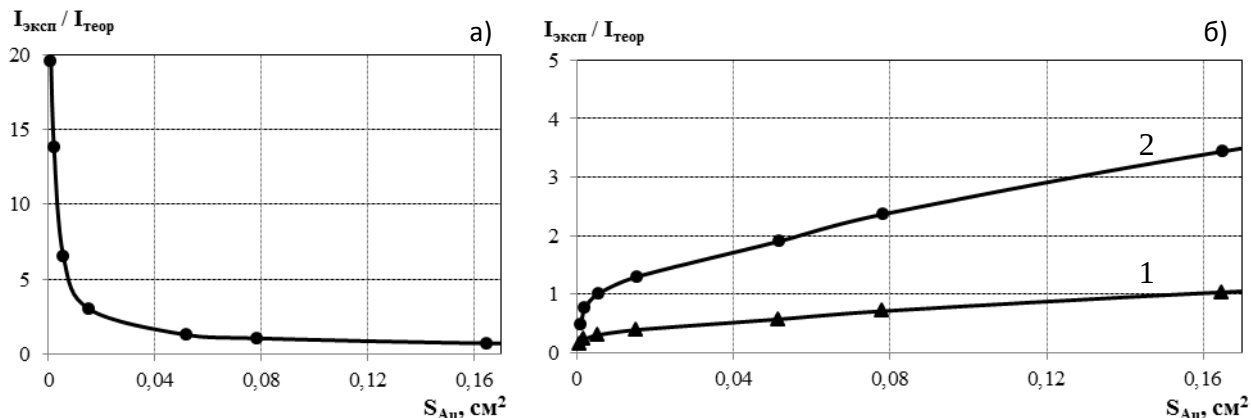


Рис. 18. Отношение максимального тока восстановления феррицианида, регистрируемого экспериментально на Au-МЭА с $S=S_{Au}$, к рассчитанному по (18) на плоском электроде с $S=S_{Au}$ (а); $S=S_{ТКЭ}=0,119 \text{ см}^2$ (1) и $S=S_C=0,0357 \text{ см}^2$ (2) (б) при $v=0,2$ В/с.

Для случая, когда Au-МЭА состоит из N числа изолированных золотых микроэлектродов одинакового размера предельный ток восстановления на нем может быть рассчитан по выражению:

$$I_{np} = N \cdot (-4nFDrC_0), \quad (20)$$

где N - число изолированных микроэлектродов; r - радиус микроэлектрода.

Рассчитанные по (20) зависимости предельного тока восстановления феррицианида на Au-МЭА, состоящем из одинаковых изолированных микроэлектродов с минимальным, максимальным и усредненным радиусом, оцененным по фотографиям поверхности Au-МЭА, более чем в 20 раз превышают экспериментально регистрируемый ток (рис. 19). Поэтому Au-МЭА не может быть рассмотрен как ансамбль изолированных микроэлектродов. Вероятно, близость отдельных микроэлектродов при-

водит к наложению их диффузионных слоев, что позволяет рассматривать совокупность близко расположенных микроэлектродов как отдельный микроэлектрод, имеющий больший радиус, чем отдельные микроэлектроды.

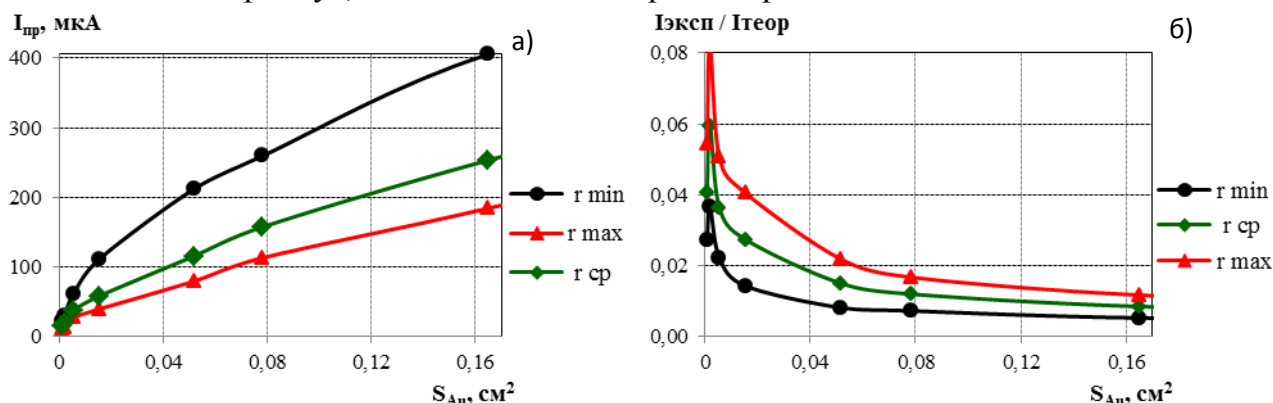


Рис. 19. Теоретическое значение предельного тока на Au-МЭА (а) и отношение экспериментального тока восстановления феррицианида на Au-МЭА к теоретическому значению, рассчитанному по (20). Условия опыта: 0,0002 М раствор феррицианида, $v = 0,010$ В/с.

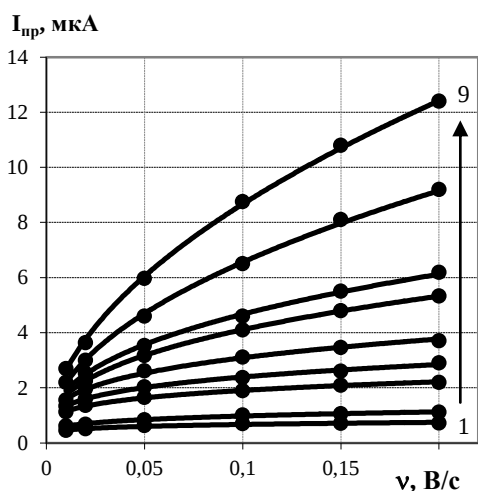


Рис. 20. Зависимость тока пика (предельного тока) от скорости развертки потенциала в растворе 0,0002 М феррицианида для ТКЭ (1) и Au-МЭА с площадью активной поверхности 0,000881 (2); 0,00197 (3); 0,00554 (4); 0,0154 (5); 0,0517 (6); 0,0782 (7); 0,165 (8); 0,284 cm^2 (9).

Сделаем допущение, что золотые микроэлектроды равномерно распределены по поверхности ТКЭ и опишем Au-МЭА в соответствии с 5 видами характера зависимости аналитических характеристик Au-МЭА от морфологии его поверхности (табл. 9). Используя данные таблицы 9, на поверхности ТКЭ можно формировать Au-МЭА, обладающие различными аналитическими характеристиками. Выбор условий формирования Au-МЭА зависит от их назначения. Сравнение полученных данных для Au-МЭА с критериями профессора Комптона показало, что Au-МЭА, сформированные на поверхности ТКЭ и имеющие площадь активной золотой поверхности до 0,070 cm^2 можно отнести к ансамблю с независимо расположенными микроэлектродами с частично перекрывающимися фронтами диффузии. Увеличение площади поверхности Au-МЭА более 0,070 cm^2 приводит к увеличению размера микроэлектродов и более сильному перекрыванию диффузионных

Таким образом, Au-МЭА, формируемые на поверхности ТКЭ, не соответствуют случаям 4 и 2, рассмотренным выше. Максимальный ток восстановления феррицианида на Au-МЭА, формируемых на поверхности ТКЭ, имеет среднее значение между теоретическим током, рассчитанным для плоского макроэлектрода (или ансамбля с плотной упаковкой микроэлектродов) и рассчитанного для ансамбля изолированных микроэлектродов.

При уменьшении количества золота на поверхности ТКЭ уменьшается степень зависимости тока пика (предельного тока) от скорости развертки потенциала (рис. 20). Из чего можно сделать предположение об изменении свойств Au-МЭА при изменении количества золота на поверхности ТКЭ. Зависимости аналитических характеристик Au-МЭА от радиуса микроэлектродов и от степени заполнения поверхности ТКЭ можно условно разбить на 5 участков, различающихся характером зависи-

слоев, что уменьшает плотность тока и приводит к уменьшению чувствительности определения элементов как методом прямой вольтамперометрии, так и методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Таблица 9. Условное деление золотых микроэлектродных ансамблей, сформированных на поверхности ТКЭ.

Условный вид	1	2	3	4	5
S_{Au} , см ²	До 0,0040	0,0040-0,011	0,011-0,025	0,025-0,070	Более 0,70
Степень заполнения поверхности ТКЭ золотом, Θ , %	До 1,7	1,7-4,6	4,6-9,7	9,7-27	Более 27
Максимальный радиус золотых микроэлектродов, r_{max} , нм	До 230	230-350	350-600	600-800	Более 800
Расстояние между золотыми микроэлектродами	Более $10r_{max}$	$6r_{max} - 10r_{max}$	$3r_{max} - 6r_{max}$	$2r_{max} - 3r_{max}$	Менее $2r_{max}$
Степень зависимости тока пика от скорости развертки потенциала в растворе 0,0002 М феррицианида	До 0,2	0,20-0,23	0,23-0,32	0,32-0,39	Более 0,39
Соответствие критериям Комптона	Случай 2, 3	Случай 3	Случай 3	Случай 3	Случай 4
Время осаждения золота, с	До 10	10-25	25-90	90-300	Более 300
Характер изменения предела обнаружения	Резкое снижение	Минимальное значение	Близкий к минимальному	Увеличение	Увеличение
Характер изменения «времени жизни»	Увеличение	Резкое увеличение	Максимальное значение	Уменьшение	Незначительное уменьшение
Характер изменения воспроизводимости АС	Резкое снижение	Минимальное значение	Минимальное значение	Увеличение	Увеличение

С применением Au-МЭА разработаны методики определения As(III), As(V), Hg(II), Cu(II), Se(IV) методом ИВ, Fe(III), Cr(VI) и нитрит-ионов методом прямой вольтамперометрии. В табл. 10 представлены параметры формирования Au-МЭА, позволяющие проводить ИВ-определение ряда элементов с высокой чувствительностью. Время работы Au-МЭА с сохранением аналитических характеристик составляет от 10 до 60 рабочих дней в зависимости от площади активной поверхности золота, значений рабочих потенциалов и состава фоновых растворов.

Au-МЭА позволяют регистрировать вольтамперограммы с высокой воспроизводимостью (1-2) % даже при токах порядка нА. Electrodes устойчивы в работе, при снижении активности легко регенерируются электрохимической обработкой путем наложения последовательных импульсов напряжения в катодной и анодной областях. Особенностью Au-МЭА является возможность их применения в сильно разбавленных растворах электролитов (0,001-0,01) М, что характерно для микроэлектродов и их ан-

самблей. Несмотря на высокое сопротивление (до 5 кОм), Au-МЭА позволяют регистрировать малые токи на уровне нА без искажения формы вольтамперограмм.

Таблица 10. Условия определения микроэлементов методом ИВ на Au-МЭА, сформированных на поверхности ТКЭ (P=0,95).

Аналит	Параметры формирования Au-МЭА	Фоновый раствор	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	Предел обнаружения (3σ критерий), мкг/л
As(III)	$E_3 = -0,1$ В; $\tau_3 = 40$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,005$ М	0,4 М Na_2SO_3	0,05-100	0,02
As(V)	$E_3 = -0,1$ В; $\tau_3 = 40$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,005$ М	0,005 М HCl	1-500	0,4
Hg(II)	$I_3 = 0,05$ мА; $\tau_3 = 30$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,02 М HNO_3 + 0,002 М KCl	0,07-10	0,03
Cu(II)	$E_3 = 0,1$ В; $\tau_3 = 60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,005$ М	0,01 М HCl	0,02-100	0,007
Se(IV)	$I_3 = 0,05$ мА; $\tau_3 = 60$ с; $C_{\text{HAuCl}_4} = 0,0025$ М	0,003 М H_3Cit	0,05-0,1	0,02

Таблица 11. Область рабочих потенциалов Au-МЭА с площадью электроактивной золотой поверхности ($0,015 \pm 0,005$) 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_2SO_4	-0,7...1,3
HCl	-0,7...0,7*
H_3Cit	-0,7...1,5
KNO_3	-1,6 ... 1,3
Na_2SO_3	-1,7 ... 0,3**
KNaHPO_4	-1,8 ... 1,6
Na_3Cit	-1,8 ... 1,5
KOH	-1,6 0,2*
KOH + Na_2SO_3	-1,4 ... 0,2*

* окисление золота; ** окисление электролита

В табл. 11 приведены области рабочих потенциалов Au-МЭА. В аналитической практике применения Au-МЭА хорошо зарекомендовали себя слабокислые растворы. В нейтральных и щелочных растворах на поверхности могут образовываться домнослойные оксиды золота, что проявляется в появлении токов окисления, которые могут затруднять выделение и определение величины аналитического сигнала. Диапазон рабочих потенциалов Au-МЭА в катодной области ограничен разрядом водорода (или воды), а в анодной – анодным растворением золота в растворах, образующих прочные комплексы с ионами золота.

4. ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

4.1. Определение Cr(VI)

Аналитический сигнал Cr(VI) регистрировали методом прямой катодной вольтамперометрии при линейно меняющемся потенциале от 0,7 до 0,2 В с регистрацией вольтамперограммы в виде первой производной. Так как для электрохимического

восстановления Cr(VI) необходима кислая среда, в качестве фонового электролита были рассмотрены (0,001-0,1) М H_2SO_4 , HCl и HNO_3 . Оптимальные условия регистрации аналитического сигнала Cr(VI): фоновый электролит – 0,03 М HNO_3 ; скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, электрохимическая активация электрода – переменная подача потенциала (-0,6; 0,6) В 10 раз по 1 с. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне (0,005-0,02) мг/л и выходит из начала координат. Предел обнаружения (3σ критерий) составляет 0,0015 мг/л. В оптимальных условиях определения хрома (на уровне ПДК) не оказывают мешающего влияния, хлориды (до 0,001 М), Fe(III) (до 0,2 мг/л). Au-МЭА устойчивы во времени и не требуют регенерации поверхности в течение (1,5-2) месяцев работы.

4.2. Определение Fe(II)/Fe(III)

Методами ЦВА, анодной и катодной вольтамперометрии с линейным изменением потенциала в режиме первой производной изучено поведение ионов Fe(II) и Fe(III) в растворах разбавленных серной, хлорной, азотной и соляной кислот. Окислительно-восстановительная пара Fe(III)/(II) на исследуемых фонах обратима и дает на ЦВА (0,7...0,2...0,7 В) в режиме первой производной катодные и анодные пики в области потенциалов (0,45±0,05) В (отн. 1 М х.с.э). На высоту пиков влияют концентрации Fe(II) и Fe(III), природа и концентрация фона, скорость изменения потенциала. Разница потенциалов анодного и катодного пиков на всех фонах больше, чем величина 0,056 В, характерная для обратимого процесса, т.е. лимитирующая стадия не является чисто диффузионной. Судя по уменьшению ΔE_p , наиболее быстрой является электрохимическая реакция на фоне HCl . Установлено, что необходимыми условиями регистрации пиков при концентрации Fe(III) и Fe(II) в растворе на уровне 0,01 мг/л являются: низкая концентрация фона (0,01 М и менее), наличие растворенного кислорода, скорость изменения потенциала 20 мВ/с и предварительная электрохимическая активация электрода, параметры которой зависят от состава фона. Оптимальными параметрами активации Au-МЭА, позволяющей проводить десорбцию пассивирующих примесей с золотой поверхности, являются переменные импульсы напряжения в течение 5-10 с перед регистрацией каждой вольтамперограммы: для серной кислоты в диапазоне от -1,0 до 1,2 В; для соляной - от -1,0 до 0,7 В. Во всех изученных фоновых растворах ток восстановления Fe(III) превышал ток окисления Fe(II), поэтому пик железа, регистрируемый на катодной вольтамперограмме в режиме первой производной, был принят за аналитический сигнал железа. Фоновым электролитом, позволяющим получить наиболее широкий диапазон градуировочной зависимости, является (0,005-0,02) М HCl . Хлорид-ионы адсорбируются на золоте при потенциалах положительнее 0,0 В, что облегчает перенос электронов по мостиковому механизму. Разработанная методика имеет предел обнаружения 0,7 мкг/л (3σ критерий) и позволяет определять общее содержание железа в диапазоне концентраций (0,002-0,4) мг/л.

4.3. Определение нитрит-ионов

Методом прямой вольтамперометрии исследовано окисление NO_2^- на Au-МЭА с использованием в качестве фоновых растворов серной, хлорной, азотной, лимонной, уксусной кислот, а также фторида аммония, дигидротартрата калия, сульфата натрия и дигидрофосфата натрия с добавкой серной кислоты. В присутствии нитрит-ионов на анодной вольтамперограмме от 0,3 до 1,0 В в режиме первой производной при (0,75±0,05) В регистрируется пик тока, высота которого зависит от концентрации NO_2^- в растворе, что позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала. Фоновыми растворами, обеспечивающими более высокую чувствительность при анодной развертке потенциала, являются 0,002 М H_2SO_4 и 0,005 М HClO_4 . Максимальный ток пика окисления NO_2^- и наиболее широкий диапазон линейности градуи-

ровочного графика обеспечивают Au-МЭА, полученные путем электролиза 5 мМ HAuCl_4 при потенциале 0 В в течение (30-90) с. В диапазоне концентраций 0,005-2 мг/л наблюдается линейная зависимость тока пика от концентрации NO_2^- в растворе. Определению не мешает присутствие кислорода, более чем 10000-кратный избыток SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и 100-кратный избыток Cl^- , а также соли Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} , что позволяет использовать данную методику для определения NO_2^- методом вольтамперометрии при анализе несоленых природных вод.

5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(V) И As(III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

5.1. Поведение As(V) и As(III) в кислых средах

В России для определения мышьяка широко используют метод ИВ с проведением измерений по аналитическому сигналу As(III) . При этом на стадии подготовки пробы к анализу все формы мышьяка переводят в As(III) с помощью различных восстановителей. Методика определения As(V) позволила бы сократить время анализа и повысить его точность. Обзор немногочисленных литературных данных по электрохимическому поведению соединений As(V) и его ИВ-определению показал, что электровосстановление As(V) возможно в растворах с pH не более 2 при потенциалах отрицательнее минус 1 В в электрохимических ячейках с типами рабочих электродов и видами перемешивания, максимально предотвращающими образование гидридов мышьяка и пузырьков водорода на поверхности электрода. Этим требованиям удовлетворяют вибрирующие золотые электроды. Нами проведены исследования по электрохимическому поведению As(V) и As(III) на Au-МЭА, сформированных на поверхности ТКЭ ($S_{\text{Au}}=(0,0032-0,025) \text{ см}^2$).

Потенциалы анодных пиков, регистрируемых как в растворах As(III) , так и в растворах As(V) одинаковы, что дает основание предположить, что при осаждении As(III) и As(V) из солянокислых растворов на поверхности Au-МЭА формируется осадок одинаковой природы, а именно As(0) . Однако количество мышьяка, осажденного из раствора As(V) , меньше, чем количество мышьяка, осажденного из раствора As(III) за одно и то же время электролиза.

Реакции электровосстановления As(V) при $\text{pH}=(2,5\pm 0,5)$ и As(III) при $\text{pH}<9$ на Au-МЭА и его последующего электроокисления могут быть представлены уравнениями:



На Au-МЭА нет видимого образования арсина, хотя этот процесс термодинамически возможен с $E_{\text{As(0)/AsH}_3} = -0,8 \text{ В}$ (отн. 1 М х.с.э). Из литературных данных известно, что восстановление As(V) до арсина возможно на металлах с высоким перенапряжением восстановления водорода (Cd, Hg, Ag, Pb) и маловероятно на металлах с относительно низким перенапряжением выделения водорода (Pt, Au, Ag). Как конечные продукты электрохимических реакций, протекающих на Au-МЭА при отрицательных потенциалах в кислых растворах, так и промежуточные продукты могут оказывать влияние на процесс электроконцентрирования мышьяка из растворов As(V) и As(III) . При этом влияние может быть оказано как на золотую поверхность (блокирование или окисление поверхности), так и на механизм реакции восстановления As(V) или As(III) . В литературе показано, что процесс восстановления As(III) является трех-

стадийным и необратимым. Лимитирующей стадией процесса электровосстановления As (III) до As (0) является переход первого электрона. Коэффициент переноса $\alpha = 0,5$, ток обмена этого процесса равен $7,9 \cdot 10^{-8}$ А.

ИВ-сигнал As(V) на Au-МЭА при его содержании в растворе более 2,0 мкг/л был получен в фоновых растворах азотной, соляной, серной, лимонной, уксусной и муравьиной кислот при $\text{pH}=(2,0 \pm 0,5)$ как в случае удаления растворенного кислорода из ячейки, так и в его присутствии. Он наблюдается при тех же потенциалах, что и анодный пик электроокисления осадка, полученный после электроконцентрирования As(III), что указывает на электровосстановление As(V) до As(0). В зависимости от фонового электролита высота пика мышьяка возрастает в ряду: $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{H}_3\text{Cit} = \text{HCOOH}$ (в присутствии хлоридов) $< \text{HClO}_4 < \text{HCl}$ и при $\text{pH}=2$ имеет относительную чувствительность в деаэрированных фонах 4,65, 4,79, 5,13, 5,98 и 9,70 нА/(мкг/л) соответственно и воспроизводимость не хуже 4 %. При $\text{pH}=2$ происходит восстановление H_3AsO_4 и H_2AsO_4^- ($\text{pK}_1 = 2,25$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] \approx [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$). Добавка (0,002-0,01) М хлорид-ионов в раствор приводит к увеличению тока анодного пика мышьяка и сдвигу потенциала пика в отрицательную область потенциалов. Наличие хлоридов в растворе сдвигает реакции восстановления кислорода в область более отрицательных потенциалов, вероятно, за счет адсорбции Cl^- на поверхности рабочего электрода. Адсорбция Cl^- на поверхности золота также предотвращает окисление HCOOH и позволяет использовать ее в качестве фонового электролита. Оптимальным фоновым раствором для регистрации сигнала As(V) является 0,005 М HCl (рис. 21). Определение возможно в фоновых электролитах (0,005-0,01) М KCl или NaCl с добавкой 0,005 М любой из перечисленных выше кислот. Впервые для определения As(V) использованы фоновые растворы концентрации ниже 0,1 М. Использование разбавленных растворов снижает требования к чистоте используемых растворов и делает анализ более безопасным, благодаря меньшему содержанию ионов водорода.

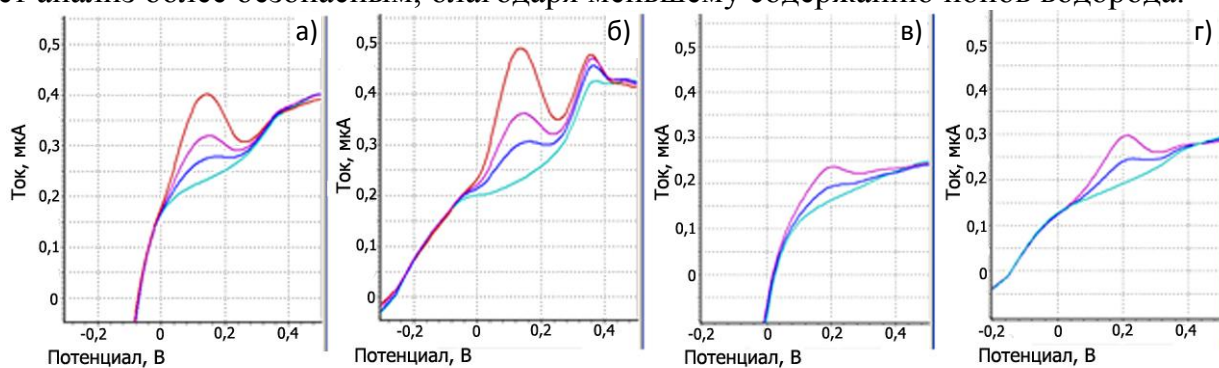


Рис. 21. Вольтамперные кривые электроокисления мышьяка, зарегистрированные в растворах 0,005 М HCl (а, б); 0,005 М HClO₄ (в, г) в присутствии кислорода (а, в); после деаэрации раствора азотом (б, г). Условия опыта: содержание As(V) 0; 5,0; 10; 20 мкг/л; $E_3 = -2,2$ В; $\tau_3 = 40$ с.

Осаждение мышьяка из растворов As(V) начинается только при потенциалах интенсивного восстановления водорода. При потенциалах более положительных, чем минус 0,8 В As(V) не восстанавливается на поверхности Au-МЭА при его концентрации в растворе до 100 мкг/л. Этот факт, а также то, что электровосстановление As(V) протекает только в кислых средах, дает основание предположить, что выделение водорода способствует процессу химического восстановления As(V) до As(III) с последующим электровосстановлением его до As(0) по реакции:



При потенциале электроконцентрирования As(V) минус 2,2 В основным процессом, протекающим на электроде, будет восстановление водорода за счет разложения воды. При этом раствор у поверхности электрода будет обогащен ионами OH^- . Как известно из литературных данных, при потенциалах электроконцентрирования минус 2,2 В кислород как в кислых, так и в щелочных растворах на поверхности золотого электрода находится в восстановленном состоянии (в виде пероксида или воды) и поэтому не должен мешать электроконцентрированию As(V). Меньшее количество мышьяка, осаждаемого из растворов As(V) по сравнению с растворами As(III) можно объяснить тем, что на золотом электроде водород не сорбируется. Поэтому химическая реакция восстановления As(V) водородом до As(III) происходит в двойном электрическом слое в щелочной среде, где токи электровосстановления As(III) меньше, чем токи электровосстановления As(III) в кислых средах.

Продукты восстановления кислорода могут существенно смещать pH вблизи поверхности рабочего электрода и оказывать влияние на реакцию восстановления As(V). При этом наличие атомов мышьяка на золотом электроде уменьшает перенапряжение восстановления кислорода, что, вероятно, объясняется эффектом электрокатализа на модифицированной адатомами поверхности электрода, описанным в литературе. Деаэрация раствора устраняет мешающее влияние кислорода на ток электроокисления мышьяка, но значительно усложняет технику измерений. Для уменьшения влияния кислорода на аналитический сигнал As(V) использованы следующие способы: 1) добавка $1 \cdot 10^{-2}$ М Cl^- или $1 \cdot 10^{-6}$ М Br^- , снижающих ток восстановления кислорода за счет их адсорбции на Au-МЭА; 2) истощение O_2 приэлектродного пространства путем выдерживания Au-МЭА при потенциале $-0,6$ В без вибрирования в течение 5-30 с непосредственно перед разверткой потенциала; 3) коррекция линии остаточного тока. Высокочувствительное определение As(III) рекомендуется проводить в обескислороженных растворах.

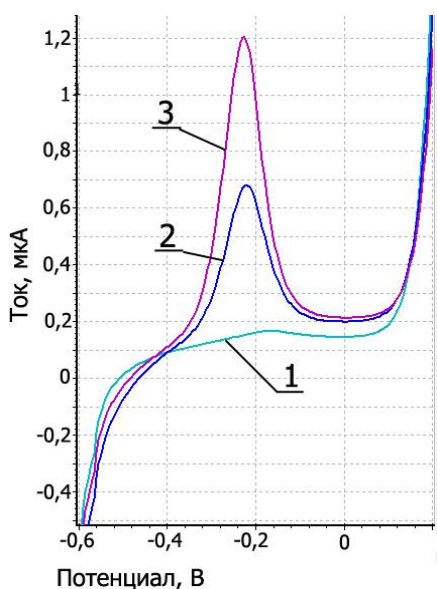


Рис. 22. Анодные вольтамперные кривые в растворе 0,11 М Na_2SO_3 без (1) и с добавкой 5 мкг/л As(III) (2) и 10 мкг/л As(III) (3). Условия опытов: $E_s = -1,6$ В; $\tau_s = 20$ с.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что процесс восстановления As(V) существенно отличается от процесса восстановления As(III) и требует высокого перенапряжения, высокой плотности тока (применения микроэлектродов и их ансамблей), а также усиленного массопереноса (вибрация рабочего электрода). При этом он протекает с кинетическими осложнениями при разряде тетраэдрических и октаэдрических анионов на отрицательно заряженной поверхности электрода.

5.2. Поведение As(V) и As(III) в щелочных средах

Растворенный кислород при pH (7-10) восстанавливается на золотых электродах в две стадии в области потенциалов отрицательнее минус 0,2 В, причем ток его восстановления накладывается на ток электроокисления As(0). В присутствии 0,1 М Na_2SO_3 в растворе происходит быстрое восстановление кислорода сульфитом ($\text{O}_2 + 2\text{SO}_3^{2-} = 2\text{SO}_4^{2-}$): в течение 60 с предельный ток первой волны ($-0,6$ В) снижается от минус 12 мкА до минус (0,3-0,5) мкА. Пропускание инертного газа через раствор 0,1 М Na_2SO_3 в течение 15 минут не уменьшает концентрации оста-

точного кислорода. В то же время применение сульфита натрия для обескислороживания раствора значительно упрощает анализ, так как отпадает необходимость использования баллонов с жидким азотом и соответствующего оборудования для подачи азота в ячейки анализатора. As(III) восстанавливается в растворах 0,1 М Na_2SO_3 на Au-МЭА при потенциалах, отрицательнее -0,5 В, при этом на анодных вольтамперограммах регистрируется пик тока электро растворения As(0) при потенциале минус $(0,20 \pm 0,05)$ В (рис. 22).

Воспроизводимость тока пика мышьяка улучшается от 20 % до (1-3) % при увеличении концентрации Na_2SO_3 в фоновом растворе от 0,1 до 0,4 М. При этом ток пика мышьяка не уменьшается при условии смещения потенциала накопления в отрицательную область. Поэтому 0,4 М Na_2SO_3 был выбран в качестве оптимального фонового раствора для определения As(III). Зависимость тока анодного растворения мышьяка в 0,4 М Na_2SO_3 от потенциала накопления имеет вид волны с предельным током в диапазоне от минус 1,5 В до минус 1,7 В. При потенциалах, отрицательнее минус 1,7 В экранирование электрода выделяющимся водородом приводит к уменьшению рабочей поверхности электрода, и, как следствие, к уменьшению сигнала мышьяка.

Присутствие в пробе ионов меди в 10-кратном, железа и цинка - в 20-кратном избытке по отношению к As(III) значительно затрудняет обработку аналитического сигнала мышьяка вследствие близости потенциалов анодных пиков данных элементов, что увеличивает погрешность определения мышьяка до (50-70) %. Для устранения мешающего влияния ионов меди, цинка и железа в анализируемый раствор добавляли 0,025 мМ трилона Б и устанавливали потенциал успокоения раствора минус 0,4 В. Наличие комплексонов в анализируемом растворе уменьшает мешающее влияние Zn(II), Cu(II) и Fe(II) за счет связывания их в прочные комплексы. Минимально определяемая концентрация As(III) на фоне 0,4 М Na_2SO_3 составляет 0,10 мкг/л, ПО -

0,04 мкг/л, что находится на уровне ПО наиболее чувствительных методик определения мышьяка, описанных в литературе. На основе методики определения мышьяка в водных растворах методом ИВ на Au-МЭА, создан специализированный ВА-анализатор ПАН-As, предназначенный для измерения концентрации мышьяка в водных растворах и позволяющий реализовать автоматическую процедуру анализа без применения персонального компьютера. В НПП «Томьаналит» налажен серийный выпуск анализаторов ПАН-As.

В фоновых растворах (0,01-0,4) М Na_2SO_3 на Au-МЭА ИВ-сигнал As(V) не регистрируется. Однако, при добавлении в раствор Mn(II) 0,05 мг/л (только после внесения сульфита натрия!) и более на вольтамперограммах при потенциале минус $(0,24 \pm 0,1)$ В регистрируется пик тока окисления мышьяка: $\text{As}(0) \rightarrow \text{As(III)}$ и при потенциале - $(0,9 \pm 0,1)$ В регистрируется пик тока окисления Mn(0) (рис. 23). На сигнал As(III) на фоне сульфита натрия ионы Mn(II) влияния не оказывают. Сигнал As(V) растет при увеличении концентрации сульфита до 0,11 М. Дополнительно отсутствие восстано-

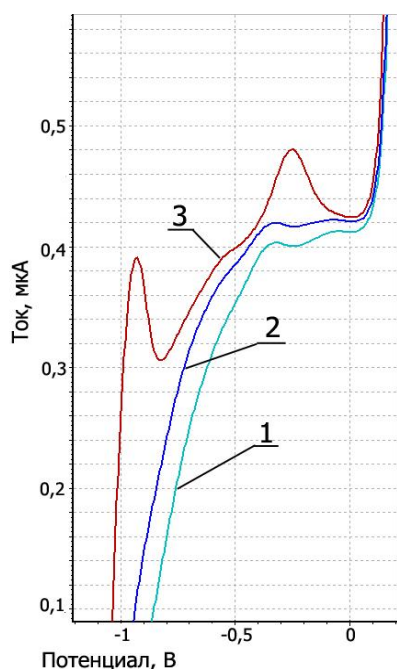


Рис. 23. Анодные вольтамперные кривые в растворе 0,11 М Na_2SO_3 без (1) и с добавкой 10 мкг/л As(V) (2, 3) и 100 мкг/л Mn(II) (3). Условия опытов: $E_s = -1,4$ В; $\tau_s = 30$ с.

ления As(V) подтверждалось нами на основании отличий в электрохимическом поведении As(V) и As(III).

Подщелачивание раствора до pH 10,3 приводит к смещению потенциала пика мышьяка в отрицательную область, подкисление приводит к смещению вольтамперограмм в сторону положительных потенциалов и при pH 7,9 – к исчезновению пика мышьяка. Максимальные сигналы As(V) получены при pH 9,2- 10,3. На Au-МЭА с предварительно осажденным марганцем сигнала As(V) получить не удалось. 5-6-кратный избыток Mn(II) относительно содержания As(V) достаточен для достижения постоянства тока пика мышьяка. 24-кратный и более избыток Mn(II) приводит к незначительному уменьшению высоты пика As(V). Увеличение концентрации As(V) в растворе приводит к уменьшению пика марганца. Это дает основание для предположения о взаимодействии мышьяка и марганца.

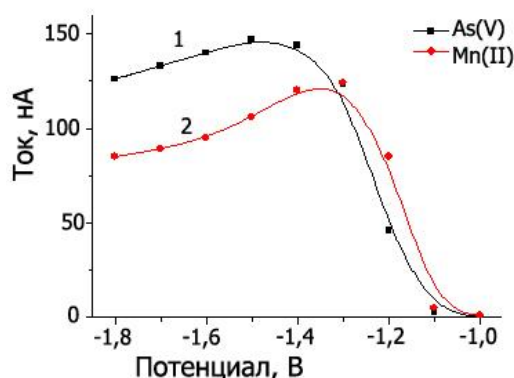
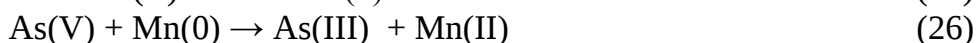


Рис. 24. Зависимости тока пика мышьяка (1) и тока пика марганца (2) от потенциала электроконцентрирования. Условия опытов: фоновый раствор: 0,11 М Na₂SO₃; C_{As(V)}=6,0 мкг/л; C_{Mn(II)}=100 мкг/л; τ_с=40 с.

Ис из зависимости токов пиков мышьяка и марганца от потенциала электроконцентрирования (рис. 24) можно сделать следующие выводы. 1) Mn(II) восстанавливается на Au-МЭА с недонапряжением ($E^{\circ}_{\text{Mn(II)/Mn(0)}} = -1,40$ В (1 М х.с.э.), при C_{Mn(II)}=100 мкг/л $E_p = -1,59$ В), что может являться следствием того, что энергия связи выделяемого металла с металлом подложки больше, чем с поверхностью того же металла, т.е. Mn с золотом образует сплав или соединение, облегчающее его выделение (разница потенциалов E_p и $E_{\text{выд}} = -\Delta G/nF$). Предельный ток при минус 1,4 В означает торможение реакции из-за замедленности диффузии марганца к электроду. При более отрицательных потенциалах начинается интенсивное выделение водорода, и выход по току марганца падает, высота пика марганца уменьшается. 2) Восстановление As(V) начинается практически при тех же потенциалах, что и Mn(II), при дальнейшем снижении потенциала ток пика As(V) также достигает максимума, после чего немного уменьшается. 3) Оптимальный потенциал электронакопления мышьяка в присутствии ионов Mn(II): минус 1,4 В.

Наблюдаемое необычное влияние ионов Mn(II) на образование сигнала As(V) может быть объяснено облегчением протекания реакции восстановления As(V) до As(III), которая протекает на поверхности между свежевыделенными атомами марганца и анионами As(V):



Но это может быть и взаимодействие элементов на поверхности электрода (сплав, ИМС), облегчающее восстановление As(V)→As(0) и/или As(V)→As(III). Однако отсутствие влияния Mn(II) на процесс восстановления As(III) в тех же условиях показывает, что подложка из выделенного Mn(0) не влияет на ход реакции восстановления As(III). Вероятно, окислительно-восстановительная система Mn(0)/Mn(II), которая осаждается на золотой подложке с недонапряжением, играет роль медиатора передачи электронов от электрода к реакционному центру в ионах арсената, что ускоряет его электровосстановление. В растворе 0,11 М Na₂SO₃ с добавкой 0,1 мг/л Mn(II)

при $E_s = -1,4$ В градуировочная зависимость As(V) прямолинейна до высоты пика мышьяка порядка 200 нА, а далее плавно выходит на предел. Прямолинейный участок градуировочной зависимости может быть использован для аналитического определения As(V) и при времени электронакопления 40 с составляет от 0,001 до 0,008 мг/л.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(V) И As(III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Согласно проведенным нами исследованиям и литературным данным при электроконцентрировании As(V) и As(III) на углеродсодержащих электродах анодный пик мышьяка не обнаружен в рабочей области потенциалов данных электродов. Причина этого явления до сих пор не выяснена. При проведении исследований поведения As(V) и As(III) обнаружено, что в присутствии ионов Fe(III) и Fe(II) в растворах с $\text{pH} < 3$, содержащих кислород, происходит электровыделение As(0) из растворов As(V) и As(III) на ТКЭ при потенциалах предельного тока отрицательнее -2,1 и -1,8 В, соответственно. На анодных вольтамперных кривых наблюдается пик, зависящий от концентрации As(V) при содержании ионов Fe более 0,1 мг/л и зависящий от концентрации As(III) при содержании ионов Fe более 0,02 мг/л. Пики электроокисления мышьяка после восстановления на электроде As(III) и As(V) имеют одинаковый вид и регистрируются в области потенциалов $(0,12 \pm 0,05)$ В. Ток анодного пика, зависящего от концентрации As(III), более чем в 5 раз превышает ток анодного пика, зависящего от концентрации As(V) (рис. 25).

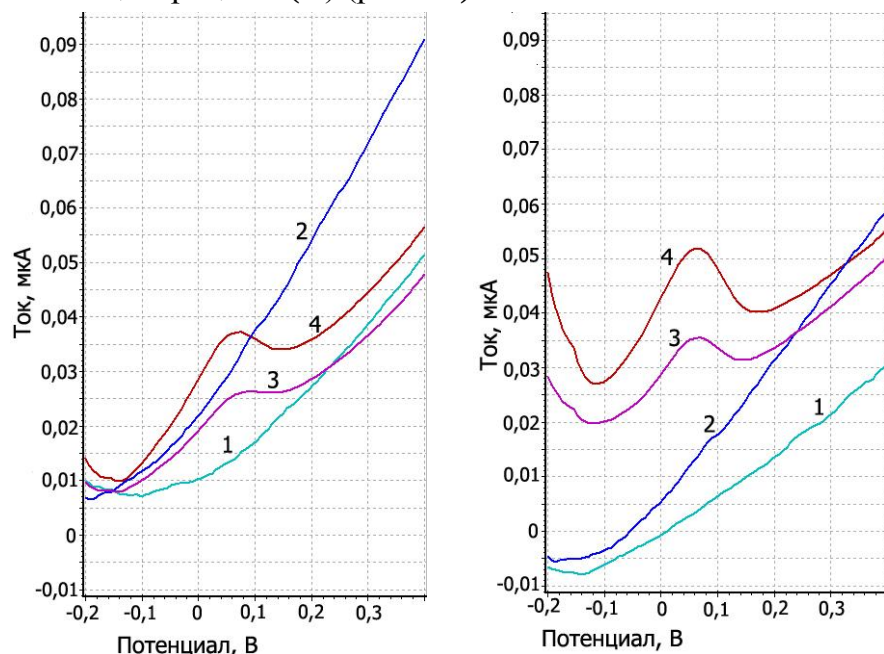


Рис. 25. Анодные вольтамперные кривые электроокисления мышьяка, осажденного из растворов As(V) (а) и As(III) (б) на ТКЭ. Условия опытов: 0,005 М HCl (1); 0,005 М HCl + 0,005 мг/л As (2); 0,005 М HCl + 0,005 мг/л As + 0,5 мг/л Fe(III) (3); 0,005 М HCl + 0,01 мг/л As + 0,5 мг/л Fe(III) (4). $E_s = -2,3$ В; $\tau_s = 40$ с.

Оптимальным фоновым раствором для определения As(V) и As(III) на ТКЭ в присутствии ионов железа (II,III) является 0,005 М HCl. Разницы между влиянием Fe(II) и Fe(III) на пик мышьяка замечено не было, поэтому дальнейшие исследования проводили при добавлении в раствор ионов Fe(III). Ток пика мышьяка увеличивается при увеличении концентрации Fe(III) в растворе до определенного значения (рис. 26). Оптимальная концентрация ионов Fe(III) в растворе зависит от количества мышьяка, осаждающегося на поверхность электрода в процессе электроконцентрирования. Чем больше концентрация мышьяка в растворе или время электроконцентрирования, тем большая концентрация железа приводит к получению максимального пика мышьяка. Так как при одинаковых концентрациях As(V) и As(III) в растворе на поверхности

ТКЭ восстанавливается большее количество As(III), то и оптимальная концентрация ионов железа в растворе для определения As(V) и As(III) на уровне концентраций (0,002-0,02) мг/л различается и составляет (0,5-1,0) мг/л при определении As(V) и (1,0-1,5) мг/л при определении As(III).

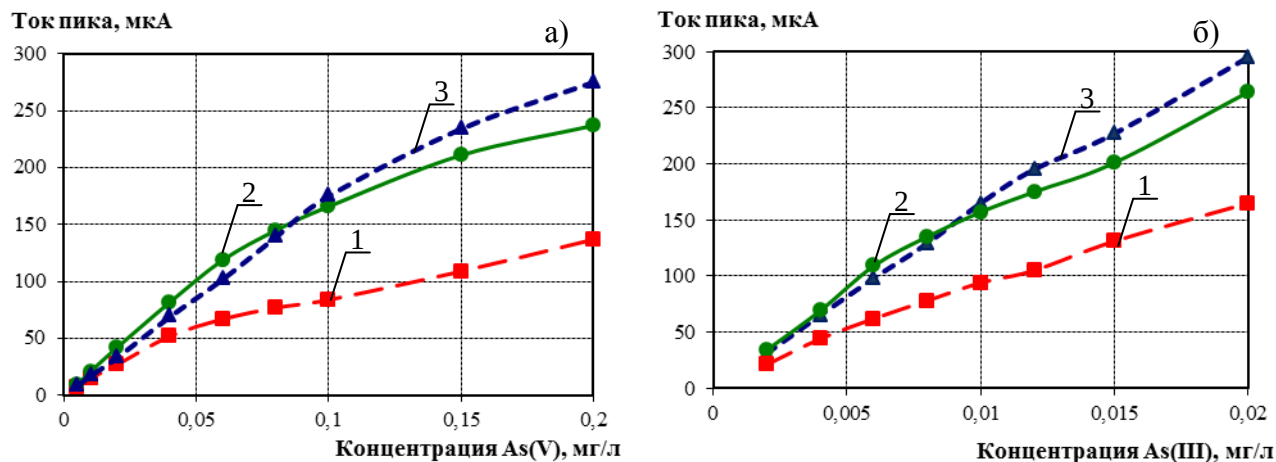


Рис. 26. Зависимость тока пика мышьяка от концентрации As(V) (а), As(III) (б) при содержании Fe(III) в растворе 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) мг/л. Условия опыта: фоновый раствор 0,005 M HCl; $E_3 = -2,3$ В; $\tau_3 = 60$ с.

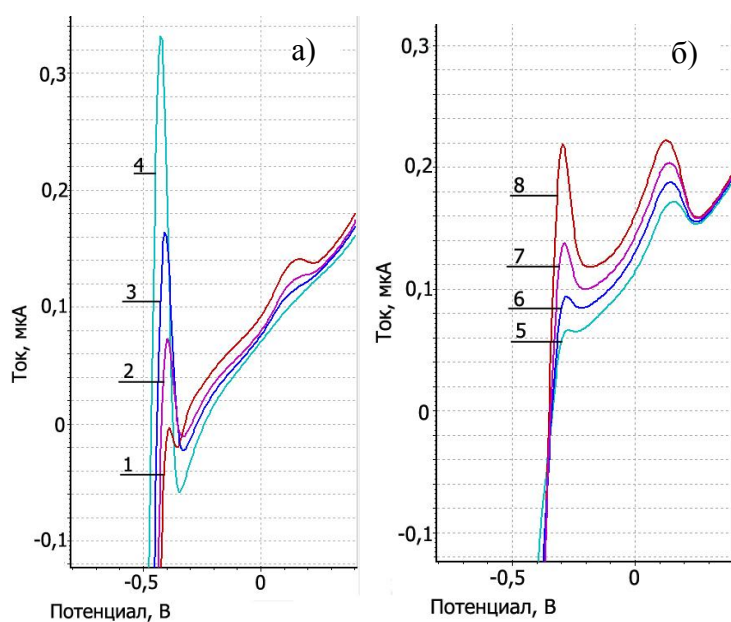


Рис. 27. Вольтамперные кривые As(V) на С-МЭА в растворе 0,005 M HCl + 0,5 мг/л Fe(III) без добавки As(V) (1а), с добавкой As(V) 0,005 (2а); 0,01 (3а); 0,02 (4а); 0,04 (5б); 0,06 (6б); 0,08 (7б); 0,1 (8б). Условия опыта: $E_3 = -2,3$ В; $\tau_3 = 40$ с.

Осаждение мышьяка на поверхности ТКЭ происходит при потенциалах отрицательнее -1,3 В одновременно с осаждением железа. При анодной развертке потенциала регистрируется пик электроокисления Fe(0) $\rightarrow$ Fe(II) при потенциале минус $(0,42 \pm 0,02)$ В (рис. 27). В условиях, препятствующих электроосаждению железа, мышьяк на поверхности электрода не осаждается. При уменьшении соотношения Fe:As ток анодного пика железа уменьшается и на вольтамперограммах появляется и увеличивается с ростом концентрации мышьяка в растворе пик при потенциале минус $(0,29 \pm 0,02)$ В, который может быть связан с электроокислением железа из соединения с мышьяком, образующимся на поверхности электрода.

Из литературных данных известно, что мышьяк и железо могут образовывать между собой как твердые растворы, так и интерметаллические соединения составов: AsFe, AsFe₂ и As₂Fe₃, что соответствует мольным долям мышьяка 0,50; 0,66 и 0,40. Известно, что смещение потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано выражением:

$$\Delta E_{Fe} = E_{Fe} - E_{Fe}^{cm} = \frac{RT}{nF} X_{Fe} - \frac{(1 - X_{Fe})}{nF} \varepsilon_{cm}, \quad (27)$$

где E_{Fe} – потенциал анодного пика железа с поверхности электрода; E_{Fe}^{cm} – потенциал анодного пика железа при его селективном электроокислении из сплава с мышьяком; ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или интерметаллического соединения; X_{Fe} – мольная доля железа в ИМС.

Теплоты смешения при сплавообразовании равносильны образованию ковалентной связи между металлами. Рассчитать энергию связи двух металлов в кристаллической решетке можно с помощью корреляционного уравнения Полинга:

$$\varepsilon_{cm} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}) + 100(\chi_A - \chi_B)^2 - 6,5(\chi_A - \chi_B)^4, \quad (28)$$

где ε_{A-A} , ε_{B-B} – энергия разрыва связи металл – металл, χ_A , χ_B – электроотрицательности компонентов сплава. Энергии ковалентных связей, энергии разрыва химических связей, величины электроотрицательностей элементов взяты нами из литературных данных. Рассчитанная по этим данным теплота смешения компонентов железа и мышьяка равна 393,992 кДж/моль; потенциал анодного пика железа с поверхности углеродистого электрода, покрытого железом, определен нами экспериментально и равен минус 0,4 В. Зная теплоту смешения компонентов, можно рассчитать величину смещения потенциалов пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком относительно потенциала пика электроокисления чистого железа для всех дополнительных анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперной кривой, а затем и потенциалы анодных пиков электроокисления железа этих соединений по формуле:

$$E_{Fe}^{cm} = E_{Fe} - \Delta E_{Fe} \quad (29)$$

Результаты расчета потенциалов анодных пиков селективного электроокисления железа из твердых растворов и ИМС с мышьяком приведены в табл. 12. Сравнивая полученные экспериментальные данные с расчетом, видим, что железо из твердых растворов и различных ИМС с мышьяком может окисляться при разных потенциалах.

Таблица 12. Сравнение рассчитанных и экспериментально определенных значений потенциалов пиков селективного электроокисления железа из ИМС с мышьяком

Потенциал анодного пика железа	Твердый раствор	Состав ИМС		
	Fe-As $X_{Fe}=0,975$	As ₂ Fe ₃ , $X_1=0,4$	AsFe $X_1=0,5$	AsFe ₂ $X_1=0,66$
ΔE_{Fe} , В	-0,051	-0,498	-0,35	-0,62
$E_{расч}$, В	-0,349	0,1 В	- 0,05	0,22
$E_{эксп}$, В	-0,35	0,1 В	-0,05	0,22

Анализируя полученные данные видим, что пик селективного электроокисления железа из твердого раствора с мольной долей железа 0,61 должен наблюдаться при потенциале минус 0,35 В, из ИМС As₂Fe₃ – при потенциале 0,1 В, из ИМС AsFe – при потенциале минус 0,05 В. Селективное электроокисление железа из соединения AsFe₂, который наблюдается при потенциале 0,2 В, накладывается на ток электроокисления мышьяка, что может привести к систематической погрешности при оценке содержаний As(V) в растворах методом инверсионной вольтамперометрии. Для уменьшения данного влияния использовали следующий прием: развертку потенциала проводили с -0,2 В и перед ее началом на электроды подавали потенциал -0,1 В (без

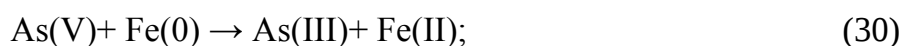
вибрирования электрода), что приводило к окислению железа, после чего на вольт-амперограмме регистрировался только один пик мышьяка. Данный прием также позволяет устранить влияние ионов цинка, кадмия, свинца, кобальта, никеля при их содержании до 1 мг/л. Интересно заметить, что выделение Fe, Co, Ni на ТКЭ протекает с большим перенапряжением (-1,5 В), как и выделение мышьяка; ионы Cu(II) и Sb(III) не мешают при их содержании до 0,1 мг/л; Sb(V) не восстанавливается в условиях опыта. Добавка Cu(II) в раствор до 0,005 мг/л приводит к увеличению сигнала мышьяка, что может быть использовано в дальнейшем при анализе. Ожидали, что введение многозарядных положительных ионов будет экранировать отрицательный заряд поверхности катода и облегчит разряд ионов As(V). Однако, в присутствии избытка ионов Ga(III) и In(III) анодный пик мышьяка в растворе 0,005 М HCl не наблюдается.

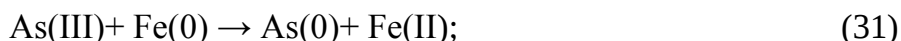
В результате проведенных исследований выбраны рабочие условия ИВ-определения As(V) и As(III) в растворах: фоновый раствор: 0,005 М HCl с добавкой 0,5 мг/л Fe(III) при определении As(V) и 1,0 мг/л Fe(III) при определении As(III); $E_3 = -2,3$ В; выдерживание при потенциале минус 0,1 В 3-5 с перед разверткой потенциала; развертка потенциала от минус 0,2 до 0,4 В, скорость изменения потенциала 120 мВ/с. Градуировочный график в данных условиях линеен для As(V) до тока пика мышьяка 60 нА; для As(III) – до 100 нА. Нижняя граница определяемых содержаний для As(III) при времени электроконцентрирования $t_3=120$ с составляет 0,00030 мг/л; предел обнаружения – 0,00016 мг/л (3 σ критерий). Нижняя граница определяемых содержаний для As(V) при времени электроконцентрирования $t_3=120$ с составляет 0,0015 мг/л; предел обнаружения – 0,0008 мг/л (3 σ критерий). Тот факт, что невозможно получить сигнал мышьяка (0 $\rightarrow$ III) методом ИВ на углеродсодержащих электродах можно объяснить рядом причин: 1) образованием арсина, в результате чего As(0) не остается на электроде; 2) As(0) очень прочно связывается с углеродом. В таблице 13 приведены рассчитанные по уравнению Полинга энергии связи (ε_{As-M}) мышьяка с различными подложками. Эти данные говорят о том, что если мышьяк и восстанавливается на углеродсодержащем электроде, то окисление его затруднено из-за большой энергии связи As-C, и может происходить при потенциалах электроокисления фона; 3) мышьяк не осаждается на углерод в условиях наших опытов (невысокие плотности тока, низкий выход мышьяка по току).

Таблица 13. Энергия связи мышьяк-подложка

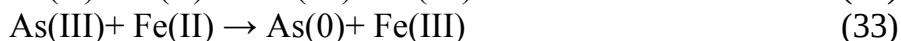
Подложка	C	Au	Fe	Cu	Ga	In	Mn
ε_{As-M} , кДж/моль	632,2	436,6	394,9	370,8	274,7	260,3	254,7

Влияние ионов железа на электровосстановление As(V) и As(III) может быть объяснено следующим. На границе электрод/раствор в условиях наших опытов присутствие ионов железа (при pH=2-3 преобладают ионы $Fe(OH)^{2+}$) может облегчать протекание реакции $As(V) \rightarrow As(III)$: а) избыточное (100-кратное) количество ионов железа экранирует отрицательный заряд катода, уменьшая отталкивание анионов гидроарсената; б) на стадии электроконцентрирования ($E < -2$ В) образующиеся у поверхности одновременно с OH^- гидратированные формы железа могут адсорбировать анионы/молекулы As(V) или As(III); в) высокая восстановительная способность системы $Fe^{2+/0}$ (по сравнению с $As^{(5+/3+)}$ ($E^0=0,55$ В, отн. н.в.э.) обуславливает термодинамическую возможность химического восстановления As(V) и As(III) на поверхности электрода, одновременно с электровосстановлением железа:





избыточное количество Fe(II) у поверхности электрода может вызвать реакции:



Рассматривая различные гипотезы возможного влияния железа на анодный пик мышьяка, был сделан вывод: железо обладает комплексом электрохимических свойств, сочетание которых оказалось благоприятно для определения мышьяка методом ИВ. Электрохимически неактивный на углеродсодержащей подложке мышьяк становится активным на новом сенсоре: модифицированном железом (“in situ”) углеродном микроэлектродном ансамбле. Таким образом, найденные условия одновременного осаждения мышьяка и железа являются основой нового способа определения как As(III), так As(V) методом ИВ. Исследования физико-химических свойств нового сенсора – ТКЭ, модифицированного Fe “in situ”, является дальнейшей задачей наших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны принципы изготовления, исследования свойств и использования для вольтамперометрических измерений твердого углеродсодержащего композитного электрода из полиэтилена и технического углерода. С помощью электрохимических исследований установлено влияние природы, размера и распределения частиц углерода в композите на аналитические характеристики электрода. Установлено, что более высокими чувствительностью, временем работы без обновления поверхности и воспроизводимостью аналитических сигналов обладают твердые композитные электроды, состоящие из смеси 30 % технического углерода и 70 % полиэтилена высокого давления. С применением электронной микроскопии выявлено, что рабочая поверхность ТКЭ имеет упорядоченную структуру, которую можно рассматривать как углеродный микроэлектродный ансамбль. Без модифицирования поверхности таких электродов их перспективно использовать в слабокислых, основных и слабощелочных средах с ограничением в рабочей области потенциалов от -0,7 до 0,7 В в присутствии кислорода в растворе; от -1,2 до 0,7 В – при его удалении из раствора.

2. Разработаны способы изготовления, исследования свойств и использования твердого углеродсодержащего композитного электрода, модифицированного ртутью в форме ртутного микроэлектродного ансамбля, обладающего высокой чувствительностью определения ионов кадмия и свинца и временем активной работы не менее трех дней. С использованием этих электродов разработаны методики определения кадмия и свинца в биологических жидкостях.

3. Разработан способ изготовления электрода в виде серебряного стержня, пропитанного ртутью (СЭМ), позволяющего проводить определение ионов Cd(II) с пределом обнаружения 0,040 мкг/л, Pb(II) с пределом обнаружения 0,020 мкг/л, иодид-ионов с пределом обнаружения 0,0045 мкг/л, селенит-ионов с пределом обнаружения 0,0045 мкг/л и имеющего время активной работы не менее пяти месяцев. С использованием СЭМ разработаны методики определения кадмия, свинца, йода, селена в различных типах вод, пищевых продуктах и биологических объектах.

4. Разработаны принципы изготовления, исследования свойств и использования твердого углеродсодержащего композитного электрода на полиэтиленовой основе, модифицированного золотом. Показано, что поверхность электрода представляет собой золотой микроэлектродный ансамбль.

5. Установлено, что аналитические характеристики золотого микроэлектродного ансамбля зависят от размера, количества золотых микроэлектродов и плотности их распределения, определяемыми условиями электроосаждения золота на композитную подложку, временем и условиями эксплуатации золотого микроэлектродного ансамбля. При рабочих условиях электроосаждения золота контроль за качеством золотых микроэлектродных ансамблей можно осуществлять путем измерения площади активной поверхности золота. Установлено, что максимальная чувствительность определения As(III), Se(IV), Cu(II), Cr(VI) достигается, если активная золотая поверхность электрода составляет 0,0040-0,025 см² и занимает 1,7-9,7 % поверхности композитного электрода. С использованием твердых углеродсодержащих композитных электродов, модифицированных золотом в форме золотых микроэлектродных ансамблей, разработаны методики определения As(III), As(V), Hg(II), Cu(II), Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии, Fe(III), Cr(VI) и нитрит-ионов методом прямой вольтамперометрии.

6. Разработана методика определения As(III) с использованием твердых углеродсодержащих композитных электродов, модифицированных золотом в форме золотых микроэлектродных ансамблей, позволившая автоматизировать процедуру определения мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

7. Разработана методика определения As(V) без предварительного восстановления до As(III), с использованием твердых углеродсодержащих композитных электродов, модифицированных золотом, в кислых средах и в слабощелочных средах в присутствии ионов Mn(II). Предел обнаружения As(V) составляет 0,2 мкг/л.

8. Исследован процесс электровосстановления As(V) и As(III) совместно с ионами железа на поверхности углеродсодержащего композитного электрода с последующим электроокислением компонентов из бинарного сплава, образующимся на поверхности электрода. Показано, что при электроокислении сплава мышьяк-железо на вольтамперных кривых наблюдаются пики селективного электроокисления железа из твердых растворов и различных по составу ИМС с мышьяком, практически не влияющих на ток электроокисления мышьяка.

9. Разработаны способы определения As(V) и As(III) методом инверсионной вольтамперометрии с использованием в качестве индикаторного твердого углеродсодержащего композитного электрода. В качестве фоновых растворов использованы растворы, содержащие ионы Fe(III)/ Fe(II). Методика позволяет определять As(V) с пределом обнаружения 0,16 мкг/л (по 3-σ критерию), As(III) с пределом обнаружения 0,8 мкг/л (по 3-σ критерию).

Основные публикации по теме диссертационной работы

1. Носкова Г.Н., Соснин Э.А., Иванова Е.Е., Мержа А.Н., Тарасенко В.Ф. Использование эксиламп при определении содержания йода в урине // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. - № 2-3. - С. 237-239.

2. Носкова Г.Н., Толмачева Т.П., Иванова Е.Е. Определение различных соединений йода в водах методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. - Т. 70. - №1 1. – С.9 -13.

3. Заичко А.В., Иванова Е.Е., Носкова Г.Н. Экспресс-определение мышьяка (V) и (III) в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. - Т. 71. - № 1. – С. 6-10.

4. Заичко А.В., Иванова Е.Е., Носкова Г.Н., Толмачева Т.П. Определение мышьяка в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Пищевая промышленность. – 2005. - № 6. – С. 10-12.

5. Носкова Г.Н., Иванова Е.Е., Толмачева Т.П., Заичко А.В. Определение йода в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Пищевая промышленность. – 2006. - № 2. – С. 16-18.

6. Носкова Г.Н., Мержа А.Н., Ильин А.С., Пепеляева Л.Д. Определение микроэлементов в пищевых продуктах методами инверсионной вольтамперометрии // Методы оценки соответствия. – 2006. - № 9. – С. 22-24.

7. Носкова Г.Н., Чернов В.И., Мержа А.Н. Применение метода инверсионной вольтамперометрии в анализе экологических объектов // Экологические системы и приборы. – 2007. - № 4. – С. 30-34.

8. Тартынова М.И., Носкова Г.Н., Чернов В.И., Мержа А.Н. Критерии выбора аналитического оборудования на примере электрохимических методов анализа // Экологические системы и приборы. – 2008. - № 4. - С. 14-18.

9. Носкова Г.Н., Чернов В.И., Мержа А.Н. Основные этапы развития учения о микроэлементах и микроэлементах в России // Экологические системы и приборы. – 2010. - № 1. – С. 6-17.

10. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Определение селена (IV) с использованием метода анодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317 – № 3 – С. 103-107.

11. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Елесова Е.Е., Колпакова Н.А. Выбор оптимальных условий определения микроконцентраций селена методом катодной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76 – № 9 – С. 7-11.

12. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315 – № 3 – С. 23-27.

13. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Елесова Е.Е., Драчева Л.В. Содержание и определение селена в пищевых продуктах // Пищевая промышленность. – 2009. – № 2. – С. 8-10.

14. Драчева Л.В., Носкова Г.Н. Вольтамперометрический метод для контроля качества и безопасности пищевых продуктов. Интервью. // Пищевая промышленность. – 2010. – № 7. – С. 30-10.

15. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А. Особенности электровосстановления мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде. // Известия Томского политехнического университета. - 2008. - Т. 312. - № 3. - С. 54-57.

16. Субботина Н. С., Дмитрук С. Е., Бабешина Л. Г., Келус Н. В., Никифоров Л. А., Носкова Г. Н., Тартынова М. И. Исследование исходного сырья и экстрактов на содержание тяжелых металлов // Вестник Новосибирского государственного университета. - 2010. - Т. 8. – Вып. 3. - С. 92-98.

17. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Москалева М.Л. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод // Экологические системы и приборы. – 2011. - № 4. – С. 18-25.

18. Москалева М.Л., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Определение нитрит-иона методом вольтамперометрии на золотом микроэлектродном ансамбле // Известия Томского политехнического университета. - 2011. - Т. 318. - № 3. - С. 50-54.

19. Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V, Elesova E.E., Kabakaev A.S Fabrication and application gold microelectrode ensemble based on carbon black-polyethylene composite electrode // Analytical Methods – 2011. – V. 3. - №5. – P. 1130-1135.

20. Захарова Э.А., Елесова Е.Е., Скороходова А.А., Носкова Г.Н. Разработка методики определения хрома (VI) методом катодной вольтамперометрии на золотых микроэлектродах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77 – № 6 – С. 9–14.

21. Zakharova E.A., Noskova G.N., Kabakaev A.S., Rees N.V., Compton R.G. Gold microelectrode ensembles: Cheap, reusable and stable electrodes for the determination of arsenic (V) under aerobic conditions // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2012. – V. 92. – P. 1-11.

22. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Кабакаев А.С. Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа // Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т. 320. - № 3. - С. 109-115.

23. Noskova G.N. , Zakharova E.A., Kolpakova N.A. Electrodeposition and stripping voltammetry of arsenic (III) and arsenic (V) on a carbon black-polyethylene composite electrode in the presence of iron ions // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2012 - V. 16 - № 7. - P. 2459-2472.

24. Носкова Г.Н., Заичко А.В., Иванова Е.Е., Толмачева Т.П., Мержа А.Н. Патент на изобретение № 223788. Способ изготовления модифицированного электрода для одновременного инверсионно-вольтамперометрического определения следов тяжелых металлов и иодид-ионов. Дата приоритета 17.07.03.

25. Чернов В.И., Носкова Г.Н., Мержа А.Н. Патент на полезную модель №39204. Электрохимическая ячейка. Дата приоритета 22.03.04.

26. Носкова Г.Н., Заичко А.В., Чернов В.И., Мержа А.Н. Способ одновременного определения иодид- и иодат-ионов методом вольтамперометрии. Патент на изобретение № 2257570. Дата приоритета 27.07.05.

27. Власкин И.Л., Заичко А.В., Мержа А.Н., Носкова Г.Н., Чернов В.И. Патент на изобретение № 58713 . Специализированный вольтамперометрический анализатор. Дата приоритета 27.11.06.

28. Носкова Г.Н., Антонова С.Г., Елесова Е.Е., Чернов В.И. Патент на изобретение № 2415411. Вольтамперометрический способ одновременного определения селена и йода. Дата приоритета 10.12. 09.