

УДК 541.138.3

Ю.А.КАРБАИНОВ, Н.А.КОЛПАКОВА

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА НОВЫХ ВАРИАНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

Освещены итоги работы, выполненной за последние 10 лет представителями томской научной школы электрохимиков и электроаналитиков в области теории и практики различных новых вариантов электрохимических методов исследования кинетики сложных многостадийных процессов, физико-химических основ новых электрохимических технологий, разработки высокочувствительных методов аналитического контроля объектов окружающей среды, высокочистых материалов, продуктов питания, их аттестации и стандартизации, а также разработки технических средств и анализаторов нового поколения.

1. Теория многостадийных электродных процессов с сопутствующими химическими реакциями

Разработка фундаментальных теоретических основ сложных многостадийных электродных процессов – важнейшее направление развития новых электрохимических методов исследования и анализа, новых экобезопасных ресурсосберегающих технологий. Рассматриваемое направление интенсивно развивалось и продолжает развиваться в классической полярографии применительно к ртутному каплющему электроду. Результатом этих исследований явилось приложение метода к разработке вопросов кинетики, равновесия и механизма химических и электрохимических стадий (аспект теоретической электрохимии) и в меньшей мере к разработке других актуальных вопросов теоретической и прикладной электрохимии. Существенный пробел в этом направлении до сих пор имел место в современных высокочувствительных электрохимических методах исследования и анализа, использующих стационарные электроды, в частности, в инверсионной вольтамперометрии (метод ИВА). Это обстоятельство заметно ограничивало их применение в исследовании кинетики, механизма и равновесия химических и электрохимических стадий (аспект теоретической электрохимии); снижения пределов обнаружения, разрешающей способности методов анализа и их использования для высокочувствительного контроля сложных объектов окружающей среды (аспект аналитической химии); в исследовании кинетических и термодинамических параметров металлокомплексов в растворах электролитов (аспект химии координационных соединений); разработке новых направлений электрохимической технологии (гальванотехника, металлокомплексные электролиты, ПАВ, электромембранные процессы глубокой очистки жидких технологических сред). Пробел в значительной степени был устранен благодаря работам, выполненным в этой области за последние 10 лет и в первую очередь благодаря работам сотрудников томской научной школы [1 – 73]. Остановимся на этом более подробно.

2. Поверхностные химические реакции

В кинетике многостадийных электродных процессов важную роль играют адсорбционные процессы. Адсорбционные процессы на стационарных ртутных электродах ограниченного объема имеют ряд специфических особенностей и оказывают существенное влияние на величину и форму полезного сигнала. Степень этого влияния зависит от многих факторов, в частности, от скорости образования адсорбционного слоя [6, 7, 18], природы и электрохимической активности поверхностного соединения [8, 9, 17], степени обратимости электродного процесса [6 – 9], механизма электродного процесса [1, 2]. В работах [6, 7, 18] решены краевые задачи нестационарной диффузии ПАВ к поверхности стационарного электрода ограниченного объема с последующей адсорбцией ПАВ на поверхности этого электрода, сформулированы количественные критерии согласия теории

с опытом. Специфические особенности рассматриваемого процесса здесь были выражены крайними условиями:

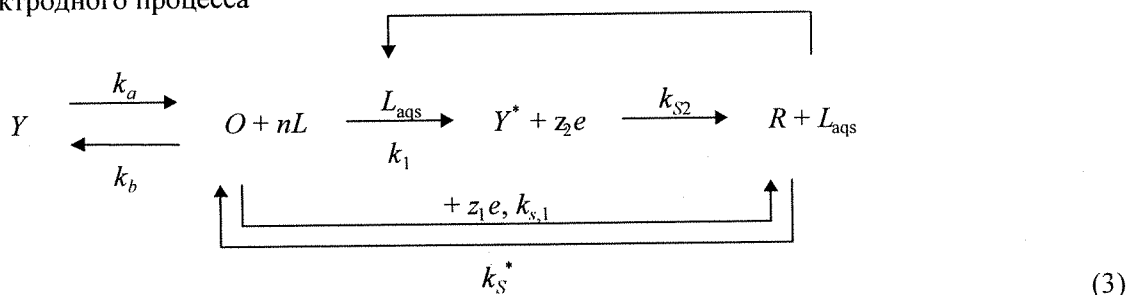
$$D_L \frac{\partial C_L(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = \frac{d\theta}{dt}, \quad (1)$$

$$C_L^S(x,t) = 0. \quad (2)$$

Краевое условие (1) означает, что величина потока диффузии ПАВ к электроду вполне достаточна для достижения равновесного заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом L ; краевое условие (2) означает, что собственно адсорбция ПАВ идет достаточно быстро, поэтому сколько ПАВ доставлено в поверхностный слой электрода в единицу времени, столько же в единицу времени ПАВ переходит на поверхность электрода, так что в поверхностном слое электрода концентрация ПАВ равна нулю. В кинетике электродных процессов краевое условие, подобное (2), характеризует предельный диффузионный ток. Необходимо подчеркнуть, что в правой части уравнения (1) в зависимости от природы ПАВ и его концентрации могут быть использованы уравнения изотерм Генри, Лэнгмюра или Фрумкина.

В [7 – 9, 15, 18] особое внимание было уделено теоретическому анализу закономерностей влияния поверхностных химических стадий на кинетику электродного процесса. Специфическая особенность метода ИВА заключается в необходимости учета ограниченности нестационарной диффузии. Это обстоятельство заметно затрудняет решение соответствующих краевых задач. По крайней мере, по-видимому, по этой причине до сих пор еще очень мало работ, посвященных исследованию механизма адсорбционных процессов на поверхности стационарных ртутных электродов ограниченного объема.

Существенным достижением в этой области являются работы [8, 9, 18], где для сложнейшей схемы электродного процесса



решена краевая задача нестационарной диффузии в условиях квазиобратимого, обратимого и необратимого электродных процессов. В (3) k_a и k_b – константы скорости диссоциации и рекомбинации комплекса Y соответственно; k_1 – константа скорости образования поверхностного комплекса Y^* ; k_{s1} – гетерогенная константа скорости электродной реакции восстановления поверхностных ионов металла; k_{s2} – гетерогенная константа скорости восстановления поверхностного комплекса Y^* ; k_s – гетерогенная константа скорости электродной реакции окисления формы R .

В результате решения этой задачи получены пространственно-временные распределения концентраций веществ, участвующих во всех стадиях процесса и дана количественная оценка степени влияния термодинамических и кинетических параметров на степень электрохимического концентрирования.

В [6, 7] решена система уравнений 2-го закона Фика для окисленной и восстановленной форм в условиях ограниченной нестационарной диффузии и квазиобратимого электродного процесса, осложненного адсорбцией ПАВ с учетом нового краевого условия:

$$D_O \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = k_1^* C_o(x,t)_{x=l}, \quad (4)$$

$$k_1^* = {}_o k_1 + {}_1 k_1, \quad (5)$$

где ${}_o k_1$ и ${}_1 k_1$ – константы скорости электрохимической реакции на свободной (не занятой ПАВ) и

занятой ПАВ поверхности электрода соответственно. Основная трудность в процессе исследования многостадийных электродных процессов в вольтамперометрии и в ИВА, в частности, заключается в том, что решить краевую задачу нестационарной ограниченной диффузии и получить в аналитической форме (в явном виде) уравнение предельного тока (аналитического сигнала) в большинстве случаев не удастся. Причина этого явления заключается в сложности решения системы уравнений 2-го закона Фика для скорости изменения концентраций реагирующих веществ. Скорость изменения концентраций реагирующих веществ в этом случае связана кроме стадии ограниченной диффузионной доставки и со скоростью сопутствующих объемных, поверхностных (или тех и других одновременно) химических стадий. Поэтому исследователи использовали обычно или приближенную модель электродного процесса (например, приближенная теория реакционного слоя Брдички-Гануша), или получали решение для предельных случаев кинетики электродного процесса, или ограничивались решением в интегральной форме. Краевые задачи нестационарной ограниченной диффузии (строгая модель процесса) в методе ИВА для электродных процессов с сопутствующими поверхностными химическими стадиями в явном виде (в виде уравнения аналитического сигнала) до недавнего времени не были решены.

Сущность нового подхода к решению задач нестационарной диффузии, развитого в [8, 9], заключается в выводе соответствующих уравнений в явной форме для средней концентрации восстановленной формы, контролируемой на опыте. Предполагаемый подход исключает необходимость теоретической оценки влияния различных факторов на величину коэффициента анодного пика (предельного тока). Это, в свою очередь, позволяет, в отличие от уравнения аналитического сигнала, получить решение краевой задачи в форме, позволяющей однозначно оценить влияние различных факторов на величину C_R , а через концентрацию восстановленной формы и на величину аналитического сигнала. Полученное в [8, 9] уравнение для средней концентрации восстановленной формы позволило оценить влияние различных факторов на степень электрохимического концентрирования и разработать простой способ оценки константы скорости электрохимической реакции.

Поверхностные химические реакции, как показывает анализ полученных теоретических уравнений, можно эффективно использовать для увеличения степени электрохимического концентрирования, а следовательно, и чувствительности метода на 1,5 – 2 порядка [8].

В [15, 18] для квазиобратимого электродного процесса решена краевая задача нестационарной диффузии процесса разряда – ионизации кислорода, осложненного адсорбцией ПАВ, на электродах ограниченного объема, на этой основе разработан новый способ определения валового содержания примесей органики, обладающей поверхностно-активными свойствами. Способ защищен патентом РФ [17].

3. Физико-химические основы новых электрохимических технологий

В [3, 4, 13, 16, 20 – 22] усилия авторов были направлены на решение задач фундаментальной и прикладной экологии, проблемы создания физико-химических основ новых экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий как необходимого элемента становления ноосферы, поэтому предложенные авторами подходы сформулированы и обоснованы именно в рамках этой идеологии.

В Томском политехническом университете разработаны две новые технологии (С.В.Образцов, Т.И.Хаханина и др.), основанные на электрохимической активации водных сред: технология глубокой очистки поверхности твердых (в том числе полупроводниковых) материалов, защищенная патентом РФ [21], и технология глубокой очистки воды [13].

В [16, 20 – 22] разработаны теоретические основы электрохимической активации водных сред (на примере растворов серной кислоты), используемых в процессе пробоподготовки трудно-растворимых соединений к анализу. Обобщены теоретические закономерности процесса разложения серной кислоты, адсорбированной на платине. Составлена расчетная программа на ЭВМ и на ее основе найдены значения активностей компонентов активированного раствора. В результате проведенных исследований предложен и теоретически обоснован механизм очистки от кремний-

органических соединений и от примесей металлов, соединений хлора и брома. Принципиальная новизна комплекса этих теоретических и физико-химических исследований заключается в том, что эти работы по существу посвящены теоретическим основам универсальной пробоподготовки в электроаналитической химии. Согласие теории с опытом авторы проверили методами масс-спектрометрии [22].

В процессе электрохимической активации воды для целей ее глубокой очистки использовался двухкамерный электролизер проточного типа. В катодной камере такого электролизера в процессе электролиза воды генерируется окислительная смесь и OH^- -ионы. Известно, что окислительная смесь в момент ее формирования под действием электрического тока обладает повышенной реакционной способностью. Сам по себе электрический ток ведет себя как сильнейший окислитель, более сильный, чем, например, перекись водорода, перекись бария или бихромат калия. Окислительная смесь, формирующаяся в блоке предподготовки, вызывает деструкцию примесной органики. Что же касается OH^- -ионов, то они, накапливаясь в процессе электролиза воды, обеспечивают при достижении произведённости растворимости связывание ионов тяжелых металлов в труднорастворимые гидроокиси. В этом, в принципе, и заключается основная идея, позволившая авторам [2, 3, 13, 16] разработать физико-химические основы технологии глубокой очистки воды.

4. Учение об аналитическом сигнале

В работах А.Г. Стромберга дальнейшее развитие получило учение об аналитическом сигнале (в виде пика или волны) в аналитической химии [23 – 31]. Уточнены основные понятия, связанные с аналитическим пиком и волной. Охарактеризованы их основные геометрические свойства. Проведено сравнение между собой трех элементарных пиков с точки зрения треугольного каркаса, образованного основанием и касательными в точках перегиба ветвей пика, и их интегральных кривых. Изучены пути модификации этих функций с целью получения функций, описывающих несимметричные пики и пики с различной острровершинностью.

Найдено, что важным частным случаем является удачная аппроксимация функции ошибок (erf). Предложено по разности между двумя пиками определять форму этого пика в случаях его сильного искажения нелинейным остаточным током или пиком мешающего элемента.

Проведено сравнение точности описания различными типами функций реальных аналитических пиков пяти элементов, получаемых в методе анодной инверсионной вольтамперометрии.

5. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для изучения кинетики твердофазных реакций на поверхности электрода

Изучение механизма и кинетики процессов электровосстановления и электроокисления осадков с поверхности твердых электродов выявило некоторые особенности этих процессов: за счет протекания сопряженных процессов на поверхности электродов могут формироваться осадки сложного состава (электрохимические сплавы). Электроокисление деполяризатора с поверхности электрода очень часто происходит из твердого сплава. Разработана методика изучения кинетики и механизма твердофазных электрохимических реакций методом инверсионной вольтамперометрии [32].

Установлено, что, например, сопряженно с процессом электровосстановления палладия происходит процесс электрохимического восстановления водорода, который катализируется металлическим палладием, образующимся в процессе электролиза. В результате на поверхности электрода образуется твердый раствор палладия и водорода. Электроокисление водорода из этого сплава представляет собой твердофазную реакцию. Процесс электроокисления Os, предварительно осажденного на поверхность графитового электрода, тоже представляет собой твердофазную электрохимическую реакцию.

Обратимость этих электродных процессов не может быть установлена по обычным гидродинамическим критериям.

Для оценки лимитирующей стадии при протекании электрохимической реакции в твердой фазе нами использовано уравнение Авраами

$$\alpha = 1 - \exp(-k t_3^n), \quad (6)$$

где α – степень заполнения осадка примесью; t_3 – время электроосаждения сплава.

Значение параметра n зависит от формы кристаллизующихся осадков, кинетики электродного процесса и ряда других факторов. Так как осадки на поверхности электрода представляют собой фракталы, имеющие линейную ориентацию, то n может быть больше или меньше единицы. Если процесс лимитируется диффузией электроактивного вещества из сплава, то $n < 1$; если процесс лимитируется скоростью перехода электрона, то $n > 1$.

Экспериментально установлено, что процесс электроокисления водорода из сплава с палладием лимитируется диффузией, а процесс электроокисления $\text{Os}_T - 2e = \text{OsO}_{2T}$ лимитируется процессом переноса электрона.

На диффузионную природу тока электроокисления водорода из гидрида палладия указывает также энергия активации этого процесса, оцененная по зависимости логарифма тока анодного пика водорода от обратной температуры ($20,78 \pm 0,2$ кДж/моль), что хорошо согласуется с литературными данными ($21,8 \pm 0,14$ кДж/моль).

По смещению потенциала анодного пика водорода по сравнению со стандартным электродным потенциалом можно рассчитать энергию связи в системе Pd-H по соотношению

$$W_{12} = \frac{-zF\Delta E_{na}}{\Delta N}, \quad (7)$$

где ΔN – изменение мольной доли водорода в сплаве палладий-водород. Рассчитанное значение энергии связи оказалось равным 965 ± 20 кДж/моль. Квантово-химический расчет энергии связи междоузельного водорода с палладием дает значение ($906 - 1009$) кДж/моль.

6. Теория и практика инверсионной вольтамперометрии платиновых металлов

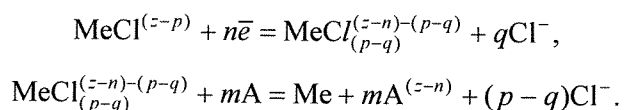
В зарубежной литературе практически отсутствуют работы по определению платиновых металлов методом инверсионной вольтамперометрии, что связано, вероятно, со сложностью процессов их электрохимического концентрирования на различных электродах и полным отсутствием данных о процессах электрорастворения свежееосажденных осадков.

6.1. Механизм электроконцентрирования платины, родия и палладия

Установлено [33 – 37], что электрохимическое концентрирование некоторых металлов, например платины и родия, в виде металла возможно только в присутствии на электроде металла-активатора. Электроконцентрирование палладия возможно как в присутствии металла-активатора, так и без него. Металл-активатор резко увеличивает скорость электровосстановления палладия.

Для решения вопроса о роли металла-активатора нами применялись: метод нейтронно-активационного анализа; фотографирование поверхности электрода с помощью универсального металлографического микроскопа Nu-2 (Карл Цейс, Йена) с 650 – 1333-кратным увеличением; кулонометрические измерения и др.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что металл-активатор не только играет роль активного центра при электровосстановлении комплекса платинового металла, но и участвует в окислительно-восстановительной химической реакции (ЭХ-процессы). Поэтому процесс электрохимического восстановления хлоридных комплексов платины, родия и палладия на активных центрах металла-активатора может быть представлен схемой



В качестве металлов-активаторов процессов электрохимического восстановления платины изучены свинец, кадмий и ртуть, процессов электрохимического восстановления родия и палладия – ртуть.

Сложность в изучении кинетики и механизма процессов электровосстановления платиновых металлов состоит в том, что катодный процесс восстановления платинового металла закрыт токами каталитического восстановления водорода. Поэтому парциальные токи восстановления комплексов рассчитывались по анодным поляризационным кривым электроокисления осадков платиновых металлов.

Установлено, что разряд каждого комплекса платины, родия или палладия происходит на одном атоме металла-активатора ($m = 1$). Лимитирующей стадией электровосстановления комплексов PtCl_4^{2-} является перенос первого электрона ($\alpha' = 0,5$), а при восстановлении комплексов RhCl_6^{3-} и PdCl_4^{2-} – перенос двух электронов ($\alpha' = 1$), причем первый электрон преодолевает потенциальный барьер, а второй электрон переходит по безбарьерному механизму. Отличие эффективного коэффициента переноса для разряда чистого металла-активатора ($\alpha' = 0,5$) и металла-активатора в присутствии комплекса платинового металла ($\alpha' = 0,4 - 0,3$) указывает на наличие сорбционных взаимодействий. В лимитирующей стадии процесса разряда ионов родия принимает участие комплекс, преобладающий в растворе (RhCl_6^{3-}), а в случае разряда платины (PtCl_3^-) и палладия (PdCl_2) – комплексы, образующиеся из преобладающих комплексов в результате быстрой предшествующей химической реакции. Частицами, участвующими в химической реакции с металлом-активатором, были комплексы PtCl , PdCl_2 и RhCl_3^{2-} .

Кинетические параметры такого типа процессов могут быть определены из результата решений системы дифференциальных уравнений, учитывающей возможность протекания химических реакций второго порядка, их направление, скорость и место локализации процесса.

Если принять условие, что молекулы металла-активатора (молекулы А) неподвижны, то необходимо решить систему уравнений:

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = -k_1 C_A(x,t) C_B(x,t), \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B(x,t)}{\partial x^2} - k_1 C_A(x,t) C_B(x,t). \quad (9)$$

Когда наряду с процессом диффузии процесс осложнен возможностью замедленного протекания химической реакции, для решения задачи используется граничное условие

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -k C_A \int C_B(r_B, t) \delta_3(|r_B| - R_c) dr_B; \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D}{r_B^2} \frac{\partial}{\partial r_B} \left(r_B^2 \frac{\partial C_B}{\partial r_B} \right); \quad (k + 4\pi R_c D) C_{Br} = 4\pi R_c^2 D \left(\frac{\partial C_{Br}}{\partial r_B} \right)_{r_B=R_c},$$

где величина $\delta_3(\chi)$ связана с дельта-функцией соотношением $\delta_3(\chi) = \delta(\chi) / 4\pi\chi^2$.

Граничное условие (10) отражает тот факт, что существует вероятность (отличная от нуля) протекания химической реакции между металлом-активатором (неподвижная частица) и комплексом платинового металла при условии $|r_B| > R_c$; комплекс платинового металла доставляется к реагирующей поверхности исключительно диффузией, а изменение концентрации комплекса платинового металла происходит за счет двух процессов: процесса диффузии и процесса химического взаимодействия.

Решение системы этих уравнений может быть выполнено с помощью преобразования Лапласа. Отношение концентраций металла-активатора на поверхности электрода до взаимодействия с комплексом платинового металла C_A^0 и после взаимодействия C_A имеет вид

$$\frac{C_A}{C_A^0} = \exp\left(-\frac{ktC_{SB}^0}{1+\gamma} - \frac{4\pi\left(\frac{k}{k_D}\right)C_{SB}^0}{h^3}\left\{2h\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} - 1 + \exp(h^2Dt)\operatorname{erfc}[h(Dt)^{1/2}]\right\}\right), \quad (11)$$

где $\gamma = k/k_D$ – отношение константы скорости химической реакции к константе скорости диффузии; $h = (1 - \gamma)/R_c$; R_c – радиус сферы взаимодействия компонентов; $D = D_A + D_B$ – суммарный коэффициент диффузии реагирующих молекул.

В случае, когда $\gamma = k/k_D$ мало, уравнение (11) упрощается:

$$\frac{C_A}{C_A^0} = \exp(-ktC_{SB}^0). \quad (12)$$

Если $\gamma \rightarrow \infty$, уравнение (11) примет вид

$$\frac{C_A}{C_A^0} = \exp[-k_D C_{SB}^0 t - 8C_{SB}^0 R_c (\pi Dt)^{1/2}]. \quad (13)$$

Из сравнения уравнений (12) и (13) следует, что если построенная в логарифмических координатах зависимость (12) имеет вид прямой, то процесс лимитируется кинетикой химического взаимодействия компонентов. Если же наблюдаются отклонения от прямолинейной зависимости (13), то процесс лимитируется диффузией.

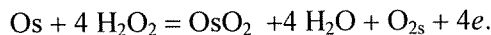
Экспериментально установлено, что все зависимости $\ln Q_A/Q_A^0 - C_B^0$ линейны, что позволяет оценить эффективную константу скорости химического взаимодействия металла-активатора и комплекса платинового металла.

Средние значения эффективных констант скоростей химических реакций взаимодействия хлоридного комплекса платины со ртутью и свинцом, хлоридного комплекса родия и палладия со ртутью соответственно равны: $4,60 \cdot 10^3$, $0,15 \cdot 10^3$, $1,33 \cdot 10^3$ и $1,02 \cdot 10^3$ л/(моль·с).

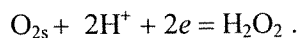
6.2. Метод кинетической инверсионной вольтамперометрии

Суть метода состоит в следующем: вещество, осажденное на поверхность электрода на стадии предварительного электролиза, само или продукты его окисления, может выступать в роли катализатора другой электрохимической реакции. Подобные процессы в методе ИВ можно использовать в аналитических целях, а данный вариант метода ИВ считать гибридным, сочетающим свойства кинетического метода и метода ИВ (Кин-ИВ). Рассмотрим сущность процесса на примере определения осмия [38 – 40].

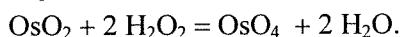
Установлено, что при электроокислении осадка $Os + OsO_2$, предварительно осажденного на поверхность индифферентного электрода, в присутствии H_2O_2 на анодных вольт-амперных кривых наблюдаются «обратные» пики. Исследования, проведенные нами, показали, что первой стадией анодного процесса является электрохимическое окисление металлического осмия, полученного на стадии предварительного электролиза. В присутствии перекиси водорода этот процесс проходит по схеме



Кислород удерживается рыхлым осадком OsO_2 на поверхности электрода. В кислой среде при определенном потенциале (+0,36 В) он вступает в реакцию электровосстановления, формируя «обратный» пик:



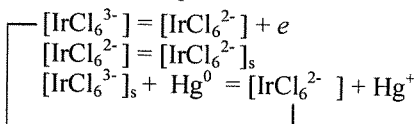
Стандартный потенциал такого процесса $E^0 = 0,68$ В (н.в.э.) = 0,44 В (н. к. э.), что близко к потенциалу «обратного» пика. Образовавшийся в результате этой реакции OsO_2 химически окисляется пероксидом водорода до растворимого OsO_4 по реакции



Для такого типа процессов, изменяя концентрацию катализатора в растворе, можно анализировать методом Кин-ИВ как макро-, так и микросодержания определяемой примеси.

6.3. Каталитические процессы при инверсионно-вольтамперометрическом определении иридия

Из всех хлоридных комплексов платиновых металлов иридий проявляет самую большую инертность при электрохимических реакциях, сохраняя свою внутреннюю координационную сферу. Как и на других электродах, процесс перезарядки хлоридных комплексов иридия на графитовом электроде представляет собой обратимую электрохимическую реакцию без изменения внутренней координационной сферы комплекса. Нами установлено, что процесс электровосстановления иридия может катализироваться ртутью, предварительно осажденной на поверхность электрода [41,42]. Электродный процесс может быть представлен схемой



В результате химической реакции, возникающей между адсорбированными на поверхности ртутных центров комплексами иридия (IV) и ртутью, предельный ток окисления комплекса $[\text{IrCl}_6^{3-}]$ на ртутно-графитовом электроде значительно превосходит ток комплекса $[\text{IrCl}_6^{3-}]$ на графитовом электроде. Характер калибровочной кривой окисления хлоридного комплекса $[\text{IrCl}_6^{3-}]$ на ртутно-графитовом электроде напоминает лэнгмюровскую кривую и имеет участок, где ток окисления не зависит от концентрации иридия в растворе (область предельной адсорбции). Определены термодинамические и кинетические параметры данного адсорбционного процесса. Экспериментально установлено, что процесс адсорбции хлоридат-иона на ртутно-графитовом электроде описывается изотермой Фрумкина, которая учитывает взаимодействие между адсорбированными частицами. При увеличении степени заполнения электрода адсорбированными частицами $[\text{IrCl}_6^{2-}]$ свободная энергия адсорбции уменьшается, что связано, вероятно, с увеличением самопроизвольности процесса электроокисления иридия (III), то есть адсорбция комплексов иридия способствует меньшим затратам энергии на перенос электрона.

Определен истинный кинетический ток данного электродного процесса. Показано, что процесс электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6^{3-}]$ на ртутно-графитовом электроде является электрокаталитической реакцией.

Рассчитано значение константы скорости этой электрохимической реакции ($3,4 \cdot 10^2$ л/(моль·с)).

Константа скорости химического взаимодействия хлоридного комплекса со ртутью равна $3,3 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с). Полученный результат говорит о том, что кинетические закономерности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6^{3-}]$ на ртутно-графитовом электроде определяются закономерностями реакции химического взаимодействия этого комплекса со ртутью, что позволяет значительно снизить предел определяемых содержаний иридия методом адсорбционной вольтамперометрии по сравнению с обычной вольтамперометрией.

7. Применение метода инверсионной вольтамперометрии в анализе различных материалов

Выполненный комплекс теоретических и физико-химических исследований по кинетике многостадийных электродных процессов, представленный выше, позволил применить метод ИВА как высокоэффективный метод аналитического контроля сложных природных, промышленных, биологически активных материалов и пищевых продуктов.

7.1. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения платиновых металлов и золота в природных и промышленных материалах

Метод ИВ использован нами для определения содержания платиновых металлов и золота в рудах, породах, минералах и концентратах платиновых металлов, в штейнах и фаинштейнах, природных водах и биологически активных материалах [43 – 56]. Все эти объекты после растворения пробы представляют собой многокомпонентную матрицу разного состава. Метод ИВ позволяет

устранить мешающее влияние многих присутствующих в пробе «неблагородных» компонентов путем выбора оптимального потенциала электроосаждения определяемой примеси, когда другие компоненты пробы не осаждаются. Присутствие таких элементов, как натрий, калий, хром, свинец, марганец и многих других не мешает определению платиноидов; медь, железо, селен, теллур, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ-определению платиноидов. Наблюдается и взаимное влияние благородных элементов друг на друга. В [43, 44, 47, 48] приведены схемы анализа, позволяющие проводить ИВ-определение платиновых металлов и золота в интервале определяемых содержаний $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-7}$ мас. %, проведено изучение содержания платиноидов в черносланцевых рудах [44, 47, 48], в крови онкобольных после лечения их платидиамом [43] и др. объектах.

7.2. Применение метода инверсионной вольтамперометрии для определения органических соединений

В настоящее время аналитическая практика предъявляет повышенные требования к методикам определения органических веществ. В работах Томской электроаналитической школы метод ИВ использован для определения высокотоксичных противоопухолевых препаратов, используемых при лечении онкологических заболеваний [57 – 59]; кардиопрепаратов [60 – 62]; поливитаминных препаратов [63 – 65]; антибиотиков [57 – 61]; нитрозоаминов в пищевых продуктах и кормах [63 – 65], содержащих органические вещества; фенолов и анилинов на уровне 0,5 ПДК в водах [68, 69]. Все разработанные методики прошли метрологическую аттестацию и внесены в реестр Госстандарта. На способы определения противосудорожных веществ, кардиопрепаратов и анальгетиков получено 11 патентов России и авторские свидетельства на изобретения [57 – 60, 62 – 65, 69, 72].

7.3. Применение метода инверсионной вольтамперометрии в анализе пищевых продуктов

Аттестация и стандартизация методик аналитического контроля качества продукции



Рассмотрим сначала различные способы пробоподготовки при анализе пищевых продуктов методом ИВА, разработанные и аттестованные в ТПУ за последние годы под руководством Г.Б.Слепченко и Н.М.Мордвиновой [73] (табл.1).

Таблица 1

Способы пробоподготовки

№	Вид продукта	Определяемый элемент	Пробоподготовка	Свидетельство о метрологической аттестации
1	Вода питьевая	Zn, Cd, Pb, Cu Mn Sb Bi Hg	- УФО - Сухое озоление - Без - Без - УФО + H ₂ O ₂	08-47/008 08-48/017 08-48/021 08-48/018 08-47/036
2	Напитки алкогольные, безалкогольные	Zn, Cd, Pb, Cu Ni Co Hg As Pb, Sn	- 1)УФО; 2)Сухое озол. - Экстракция - Экстракция - УФО + H ₂ O ₂ - Сухое озол. с Mg(NO ₃) ₂ - Кислотная вытяжка	08-47/043 08-47/031 08-47/030 08-47/037 08-47/58 08-47/039
3	Белковые продукты (молоко, мясо, рыба)	Zn, Cd, Pb, Cu Pb, Sn As Hg Co	- Сухое озол.с доб.кислот - Кислотная вытяжка - Сухое озол. с Mg(NO ₃) ₂ - УФО+ H ₂ O ₂ +TiO ₂ - Экстракция	08-47/27 08-48/050 08-48/57 08-48/060 08-47/038
4	Сахар, кондитерские изделия	Cd, Pb, Cu, Zn Hg As	- Сухое озол.с доб.кислот - УФО - Сухое озол. с Mg(NO ₃) ₂	08-47/ 08-48/ 08-48/
5	Чай, кофе, крупы	Zn, Cd, Pb, Cu As	- Сухое озол.с доб.кислот - Сухое озол. с Mg(NO ₃) ₂	08-47/042 08-48/
6	Растительное сырье, комбикорма	Zn, Cd, Pb, Cu As	- Сухое озол.с доб.кислот - Сухое озол. с Mg(NO ₃) ₂	08-47/ 08-48/

Наиболее универсальным и простым способом пробоподготовки для анализа на содержание тяжелых металлов (ТМ) (кроме летучих Hg, Se, Te) различных видов пищевых продуктов является сухое озоление с предварительной обработкой проб окислительной смесью (HNO₃ + H₂O₂) (табл. 2).

Таблица 2

Пробоподготовка всех видов пищевых продуктов к ИВ-определению Zn, Cd, Pd, Cu [73]

№	Содержание этапа
1	Взятие навески гомогенизированной пробы (0,1 – 2 г)
2	Окислительное разложение в HNO ₃ при нагревании
3	Повторное окисление в смеси HNO ₃ + H ₂ O ₂
4	Сухое озоление при температуре до 600°C
5	Повторение п.3 и 4 при наличии несгоревших частиц
6	Растворение сухого остатка минерализата в 6М HCl и упаривание до влажных солей
7	Растворение остатка в обессоленной воде или в фоновом электролите (известного объема)
8	Проведение измерений концентрации ТМ методом ИВ во всем объеме пробы или в аликвоте
Общее время пробоподготовки – 1,5 – 2,5 ч Расход реактивов на одну пробу: HNO ₃ (перегнанная, 10 М) – 2 – 5 см ³ , H ₂ O ₂ (30%) 1 – 2 см ³ , HCl (перегнанная, 6М) 0,5 – 1,0 см ³	

На примере определения ртути (табл. 3,4) и мышьяка (табл. 5,6) можно видеть преимущества разработанных методик по сравнению с принятой в ГОСТ 26929-86 и ГОСТ 26927-86: уменьшение навески, количества применяемых реактивов, уменьшение времени пробоподготовки. Применение автоматизированных устройств для термического разложения («ТЭМОС-экспресс») и фото-

химической минерализации (ФМ-20 М) делает процесс пробоподготовки простым, легко управляемым, не требующим большого внимания оператора.

Таблица 3

Пробоподготовка к ИВ-анализу пищевых продуктов на содержание Hg с использованием УФ-облучателя [73]

№	Содержание этапа
1	Нагрев до 70 °С с $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ – 15 мин
2	УФ-облучение трех проб 45-60 мин – с окислителем или с фотокатализатором
3	Анализ облученного раствора или его аликвоты методом ИВ с Au-С электродом

Таблица 4

Сравнение методик пробоподготовки Hg в пищевых продуктах (рыба)[73]

Параметры	Метод ААС ГОСТ 26927-86	Методика ТПУ
Навеска	3 г	0,5 – 1,0 г
Реактивы	5-10 см ³ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 15-20 см ³ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 15-20 см ³ KMnO_4 5 см ³ $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ 5 см ³ SnCl_2	2 -5 см ³ HNO_3 0,5 см ³ H_2O_2
Оборудование	Специальная аппаратура	1 кварцевый стаканчик на пробу

Таблица 5

Пробоподготовка к ИВ-анализу пищевых продуктов на содержание As с использованием термопечи [73]

№	Содержание этапа
1	Окисление As(III) с $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ при t до 100°C
2	Сухое озоление с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при t до 550°C
3	Восстановление As(V) до As(III) с $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ при t до 300°C
4	Растворение осадка в фоне – Трилон Б при t 20 – 40°C

Таблица 6

Сравнение методик пробоподготовки As в пищевых продуктах

Параметры	ГОСТ 26929-86	Методика ТПУ
Навеска	25 – 50 г	0,10 – 2,0 г
Реактивы	В 200 раз более	0,5 – 2,0 мл
Оборудование	Специальная аппаратура	1 кварцевый стаканчик на пробу
Анализ 9 проб	От 6 до 12 ч	Не более 3,0 ч

В табл. 7 сведены все преимущества пробоподготовки (и факторы, за счет которых они достигаются), используемой в разработанных в ТПУ методиках ИВ-определения ТМ. Это – экспрессность, полнота удаления ОВ, высокая производительность, дешевизна, экологическая безопасность.

Таблица 7

Основные характеристики методов пробоподготовки, разработанные в ТПУ [73], при ИВ-анализе пищевых продуктов на содержание токсичных металлов

Характеристика пробоподготовки	За счет чего достигается эффект
Экспрессность	- Использование малых навесок (до 0,100 г) - Небольшое число операций, исключение операции концентрирования - Электрохимическое концентрирование непосредственно в ходе ИВ-определения - Возможность прямого определения в некоторых случаях (напитки, растворы вытяжек) - Одновременное определение 4 металлов - Возможность одновременного определения 3-параллельных (в анализаторе ТА-1)
Эффективность при устранении мешающих веществ	- Использование безреагентного УФО растворов - Применение чистых и химически инертных неорганических фотокатализаторов - Быстрое и полное разложение ОВ (с сочетанием «мокрого» и сухого озонения) в небольших навесках проб - Использование сочетание УЗ- и УФ-воздействий
Дешевизна	- Использование термических печей вместо дорогостоящих МВ печей и закрытых сосудов для разложения - Отсутствие дорогостоящих реагентов - Небольшие объемы и количества реагентов - Использование реагентов в качестве фона - Использование минимума посуды (пробоподготовка и определение проводят в одном кварцевом стаканчике)
Высокая производительность	- Однотипная пробоподготовка для одновременного определения нескольких элементов (Zn, Cd, Pb, Cu), (Cu, Hg), (Fe, As, Cu) - Использование анализаторов с тремя ячейками и одновременным УФ-облучением растворов - Автоматизация пробоподготовки (одновременно девять проб) и измерения
Экологическая безопасность	- Не используются токсичные органические растворители - Устранены операции отгонки токсичных As, Hg, Se - Устранено использование взрывоопасной HClO_4 - Не используются баллоны с сжатыми газами при применении УФ-удаления кислорода

7.4. Технические, методические и программные средства для аналитического контроля экологических объектов, пищевых и сельхозпродуктов

Высокая стоимость традиционного оборудования для автоматизированного анализа, громоздкость, высокие требования к его обслуживанию почти исключают возможность применения его в небольших лабораториях, выполняющих рутинный анализ на местах.

В этой связи возникает потребность в простых и дешевых анализаторах и концентратомерах, безопасных и портативных, не требующих дефицитного расходного материала, высококвалифицированного обслуживания, способных работать в передвижных лабораториях. Этим требованиям наиболее полно отвечает инверсионная вольтамперометрия.

Для реализации высоких потенциальных возможностей ИВА-метода возникла необходимость в разработке специализированных аппаратно-программных и методических средств для автоматизированного ИВА-анализа.

Для решения этих проблем под руководством Ю.А. Иванова в 1990 г. было создано производственное предприятие «ТЕХНОАНАЛИТ».

Работы, проводимые НПП «Техноаналит» носят комплексный характер и направлены на полное снабжение аналитических лабораторий аппаратурой, техническими средствами, электродами и вспомогательными принадлежностями, аттестованными методиками, расходным материалом, программным, методическим и метрологическим обеспечением.

В производственном предприятии «ТЕХНОАНАЛИТ» созданы:

Вольтамперометрический анализатор с УФ-облучением проб ТА-1

Выпускается с 1995 г. Предназначен для автоматизированного массового анализа экологических, пищевых и с/х продуктов.

Определяемые примеси: Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, Ag, Sb, Sn, Bi, Mn, Co, Ni, Au, Ag и элементы Pt-группы, органические вещества: витамины (В₁, В₂, С и др.), фенол и его производные, Σ ПАОВ, 3-оксиантраниловая кислота, кардиопротекторы.

Отличительными способностями являются:

1. Применение УФ-облучения для дезактивации, мешающих анализу, РОВ и кислорода без использования традиционных способов, связанных с применением озонения проб и инертного газа.
2. Одновременный автоматизированный анализ трех проб.
3. Применение высокоэффективного вибрационного перемешивания в сочетании с простотой его реализации.
4. Простота, компактность, «универсальность» и гибкость, благодаря тому, что удалось объединить 3-канальный датчик, УФ-облучатель, приборную измерительную часть и интерфейс для подключения ПК в одном корпусе в сочетании с программным способом управления и реализации всех режимов работы анализатора.
5. Высокая степень компенсации остаточного тока, включая его постоянную, линейную и нелинейную составляющие.

Все эти особенности обеспечивают высокую эффективность анализатора при проведении серийных массовых анализов в испытательных лабораториях.

Опыт эксплуатации анализатора ТА-1 (внедрено более 300 приборов в различные регионы СНГ) свидетельствует о его высоких аналитических и эксплуатационных свойствах. Анализатор ТА-1 включен в ГОСРЕЕСТР под № 15279-96.

Анализатор признан ГОССТАНДАРТОМ Белоруссии, Украины, Казахстана.

Программируемая двухкамерная печь ПДП-18

Она предназначена для выпаривания и озонения проб образцов пищевых и сельхозпродуктов, объектов окружающей среды с целью их пробоподготовки для дальнейшего количественного химического анализа различными методами. Печь может быть использована в аналитических, экологических, медицинских, инспекционных, сертификационных, научно-исследовательских и других лабораториях и центрах. Особенности печи ПДП-18:

1. Возможность одновременного выпаривания и озонения проб.
2. Девять программ термообработки для каждой камеры.
3. От 1 до 9 автоматически контролируемых по температуре и времени этапов в каждой программе.
4. Быстродействие, удобство и простота обслуживания.

Ультрафиолетовый облучатель УФО-9

Он предназначен для пробоподготовки образцов пищевых и сельхозпродуктов, экологических и других объектов с целью разрушения в них органических веществ, мешающих проведению последующего химического анализа, например, вольтамперометрическим методом. НПП «ТЕХНОАНАЛИТ» осуществляет полное сервисное и методическое обслуживание поставляемого оборудования, выполняет работы по разработке методического обеспечения. Шесть представительств в различных регионах России осуществляют продажу и обслуживание оборудования производства НПП «ТЕХНОАНАЛИТ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karbainov Yu. A., Mamayeva V.A., Gindullina T.M., Vagina S.A. // *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie.* - 1989. - V.335. - P.100-103.
2. Karbainov Yu. A. // *Fundamental and Applied Problems of Environment Protection.* - 1995. - V. 3. - S.103.
3. Chernyshova N.N., Svintsova L.D., Gindullina T.M. // *Fundamental and Applied Problems of Environment Protection.* - 1995. - V. 3. - S.65.
4. Chernyshova N.N. // *Fundamental and Applied Problems of Environment Protection.* - 1995. - V. 3. - S.155.
5. Карбаинов Ю.А., Коведяева Е.И. // *Журн. аналит. химии.* - 1991. - Т.46. - № 2. - С.328-333.
6. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Губина Н.Г., Хаханина Т.И. // *Электрохимия.* - 1992. - Т. 28. - № 10. - С.1412-1414.
7. Карбаинов Ю.А., Чернова Е.Е. // *Журн. физ. химии.* - 1991. - Т. 65. - С.1990-1993.
8. Карбаинов Ю.А., Вагина С.Э. // *Журн. аналит. химии.* - 1991. - Т.46. - № 1. - С.127-131.
9. Карбаинов Ю.А., Смирнова И.В., Мамаева В.А. // *Журн. аналит. химии.* - 1994. - Т.49. - № 3. - С.292-294.
10. Фофанова Т.М., Буланцева В.Н., Карбаинов Ю.А. // *Журн. аналит. химии.* - 1995. - Т. 50. - № 3. - С.283.
11. Вагина С.Э., Гиндулина Т.М. // *Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды.* - Томск, 1995. - С.366.
12. Гиндулина Т.М. // *Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды.* - Томск, 1995. - С.367.
13. Карбаинов Ю.А. // *Очистка воды и стоков.* - Томск, 1994. - С.43-52.
14. Белов В.Н., Карбаинов Ю.А., Суханов В.А. и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1994. - Т.49. - № 4. - С.370-373.
15. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А. и др. // *Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды.* - Томск, 1995. - С.53-54.
16. Карбаинов Ю. // *Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды.* - Томск, 1995. - С.141.
17. Патент РФ 5 С01 27/48 от 5.05.91. / Ю.А.Карбаинов, Е.И.Коведяева.
18. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* - 1997. - Т. 40. - № 4. - С. 29-34.
19. Чернышева Н.Н., Чернова Е.Е. // *Журн. аналит. химии.* - 1992. - Т.47. - № 8. - С. 1472-1477.
20. Карбаинов Ю.А., Хаханина Т.И., Чернова Е.Е., Ключева Т.Б. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* - 1991. - № 9. - С. 47-52.
21. Патент РФ № 2024993. 15.12.94. - Бюл. № 23 / Т.И.Хаханина, Л.З.Красавина, Т.Б.Ключева и др.
22. Никитенков Н.Н., Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., Хаханина Т.И. // *Поверхность.* - 1996. - № 11. - С.45-50.
23. Стромберг А.Г., Городилова В.М., Романенко С.В. // *Электрохимич. методы анализа.* - М.: РАН, 1994. - С.35.
24. Стромберг А.Г., Городилова В.М., Романенко С.В. // *Журн. аналит. химии.* - 1994. - Т.49. - № 9. - С.941-945.
25. Стромберг А.Г., Романенко С.В. // *Электрохимия.* - 1995. - Т.31. - № 11. - С. 1261-1265.
26. Романенко С.В. // *Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования.* - Томск: ИПФ ТПУ, 1996.
27. Романенко С.В., Захарова Э.А. // *Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования.* - Томск: ИПФ ТПУ, 1996.
28. Романенко С.В. // *Журн. аналит. химии.* - 1997. - Т.52. - № 9. - С. 908-912.
29. Stromberg A.G., Romanenko S.V. // *International Congress on Analytical Chemistry.* - Moscow, 1997. - V.1. - G-66.
30. Романенко С.В., Акенеев Ю.А. // *Качество - во имя лучшей жизни.* - Томск: Изд-во НТЛ, 1997.
31. Stromberg A.G., Romanenko S.V. // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1998. In press. - P.25.
32. Колпакова Н.А., Андреев М.Г. // *Материалы науч.-практич. конф. памяти А.А.Каплина.* - Томск, 1997. - С.24.
33. Колпакова Н.А., Анисимова Л.С. *Решение кинетических задач с использованием средств вычислительной техники.* - Томск: ТПУ, 1988. - 13 с.
34. Колпакова Н.А., Ляпков А.А. *Построение регрессионных моделей химических или электрохимических процессов методом математической статистики.* - Томск: ТПУ, - 1992. - 15 с.
35. Колпакова Н.А. // *Программа и материалы науч.-практич. конф., посв.100-летию ТПУ.* - Томск: ТПУ, 1996. - С.47.
36. Kolpakova N.A. // *International Congress on «Analytical chemistry».* - Moscow, 1997. - V.1. - N.G. 39.
37. Колпакова Н.А., Доминова И.Г., Куруленко Н.В. / *Деп. НИИТЭХим, г. Черкассы.* - № 1397 ХП-86. - С.104-106.

38. А.с. № 1746285 ТПУ / Н.А. Колпакова, С.В. Кропоткина, Л.В. Сухомлинова. - Опубл. в БИ. - 1991. - № 25.
39. Колпакова Н.А., Каминская О.В., Яговкина Е.В. // Зав. лаб. - 1998. - № 3. - С.25.
40. Kolpakova N.A., Golubeva T.Yu. // International Congress on «Analytical chemistry». - Moscow, 1997. - V.1. - N.G. 26
41. Колпакова Н.А., Кропоткина С.В. // Труды совещ. по электрохимии. - Черновцы, 1988. - Ч.2. - С.101.
42. Колпакова Н.А., Кропоткина С.В., Кулешов В.И. // Труды Всес. совещ. ЭМА-89. - Томск, 1989. - С.118.
43. Kolpakova N.A., Antipov S.A., Kaminskaya O.V. // International Congress on «Analytical chemistry». - Moscow, 1997. - V.1. - N.G. 27.
44. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. // Геохимия. - 1992. - № 6. - С.834-845.
45. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46. - № 10. - С.1910-1914.
46. Колпакова Н.А., Коробейников А.Ф., Ворошилов В.Г. и др. // Руды и металлы. - 1997. - № 3. - С.39-49.
47. Колпакова Н.А., Иванов Ю.А., Коробейников А.Ф. // Науч.-метод. совет «Платина России». Пробл. Развития МСБ платиновых металлов. Третье заседание по программе «Платина России». - М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. - С.181-184.
48. Колпакова Н.А., Сизинев Н.А., Ермолаев Н.П. и др. // Науч.-метод. совет «Платина России». Пробл. Развития МСБ платиновых металлов. Третье заседание по программе «Платина России». - М.: АОЗТ «Геоинформмарк», 1995. - С.149-154.
49. Колпакова Н.А., Коробейников А.Ф., Иванов Ю.А. // Колыма. - 1993. - № 4. - С.5-9.
50. Колпакова Н.А., Швец Л.А., Стромберг А.Г. // Электрохимия. - 1992. - Т.28. - № 5. - С.736-745.
51. Коробейников А.Ф., Пшеничкин А.Я., Колпакова Н.А., Зыков Ю.Е. // Земная кора и мантия. - Иркутск, 1995. - Т. 2. - С.61-62.
52. Колпакова Н.А., Швец Л.А. // Электрохимические методы анализа. - М., 1994. - Ч.2. - С.240-241.
53. Колпакова Н.А. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. - Томск, 1993. - С.35-36.
54. Колпакова Н.А. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока. - Томск, 1993. - С.36.
55. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Иванов Ю.А., Пшеничкин А.Я. // Минеральные ресурсы - важнейший фактор интеграции Республики Казахстан в систему мировой экономики. - Алма-Ата, 1993. - С.153-158.
56. Колпакова Н.А., Пикула Н.П., Пшеничкин А.Я. // Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды. - Томск, 1995. - С.58.
57. Анисимова Л.С., Слипченко В.Ф. / Полож. Реш. на патент № 96104817/25 (008031). - 1997.
58. А.с. № 4413359 / 25. - 1990 / Л.С. Анисимова В.Ф., Слипченко, А.А. Каплин.
59. А.с. № 961456 / Л.С. Анисимова, Л.Г. Тигнибидина, А.Г. Печенкин, В.Е. Катюхин. - 1980.
60. А.с. № 1728775 / А.А. Каплин, Л.С. Анисимова, Е.И. Ивановская. - 1991.
61. Анисимова Л.С., Ивановская Е.И. // Журн. аналит. химии. - 1992. - № 9. - С. 1676-1680.
62. А.с. № 5020446 / Л.С. Анисимова, Е.И. Ивановская. - 1981.
63. Патент № 2090877 / Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко. - 1997.
64. Патент № 2084885 / Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, О.Г. Филичкина и др. - 1997.
65. Патент № 20911782 / Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, О.Г. Филичкина. - 1997.
66. Анисимова Л.С., Катюхин В.Е. // Журн. аналит. химии. - 1983. - № 1. - С.106-110.
67. Анисимова Л.С., Катюхин В.Е. // Журн. аналит. химии. - 1983. - № 9. - С.1668-1671.
68. Абакшина С.А., Анисимова Л.С., Назаров Б.Ф., Белихмаер Я.А. // Журн. аналит. химии. - 1994. - №9.
69. А.с. № 4680321 / Л.С. Анисимова, В.Ф. Слипченко, А.А. Каплин., С.А. Новикова. - 1991.
70. Абакшина С.А., Анисимова Л.С., Назаров Б.Ф. и др. // Клин. Лабор. Диагностика. - 1994. № 6.
71. Ивановская Е.И., Анисимова Л.С., Кошельская. // Химико-фармацевтический журн. - 1995. - № 3. - С.57-58.
72. Патент № 2094797 / Л.С. Анисимова, Н.И. Заварзаева. - 1997.
73. Методические рекомендации по инверсионно-вольтамперометрическому определению токсичных элементов, витаминов в продуктах питания, продовольственном сырье, косметических изделиях и детских игрушках. - М.: ГосСЭН РФ, 1995.