

На правах рукописи

Минаев Константин Мадестович

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА
РТУТЬЮ, ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ ИОНОПРОВОДЯЩИМИ
ПОЛИМЕРАМИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре аналитической химии

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Шелковников Владимир Витальевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, с.н.с.
Слепченко Галина Борисовна

кандидат химических наук, доцент
Князева Елена Петровна

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет

Защита состоится **21 марта 2012 г. в 14³⁰ час.** на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан ___ февраля 2012 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одновременное определение нескольких элементов на стационарных электродах в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА) – сложная аналитическая задача. Метрологические и аналитические характеристики вольтамперометрических методов, селективность аналитических сигналов элементов, в первую очередь, определяются типом используемых электродных систем и природой материала электрода.

Модифицирование поверхности электродов ртутью позволяет во многом уменьшить или исключить взаимное влияние одновременно осаждаемых металлов, поэтому пленочные ртутные электроды с подложками из благородных металлов или углеродных материалов нашли широкое применение в аналитических лабораториях для определения ионов металлов, а также органических веществ. Однако, недостаточно воспроизводимые условия формирования пленочных покрытий на неоднородной поверхности подложки, их неустойчивость и изменение аналитических характеристик в процессе измерения, недолговечность подложки, взаимное влияние компонентов затрудняют проведение анализа. Кроме того, наблюдается тенденция к снижению или отказу использования ртути в современных методах анализа.

Перспективным материалом для формирования электродных систем являются полимерные электролиты (ПЭ), которые позволяют улучшать разрешающую способность метода ИВА и устойчивость аналитического сигнала к мешающим компонентам пробы. Применение ПЭ в аналитической практике ограничивается из-за высокой стоимости применяемых материалов и технологической сложности получения полимерной проводящей пленки, поэтому разработка недорогих и простых по технологии изготовления электродов, сочетающих в себе достоинства ПЭ и ртутных электродов, является актуальной задачей.

Цель работы: разработка новых сенсорных систем на основе ионопроводящих полимерных композиций, модифицированных солями ртути, для вольтамперометрического анализа, изучение их электрохимических свойств и основных закономерностей формирования аналитического сигнала.

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. оценить факторы, влияющие на аналитические сигналы кадмия, свинца и меди при использовании ртутьсодержащих полимер-графитовых электродов;
2. оптимизировать состав полимерной композиции с целью создания электрода для определения тяжелых металлов;
3. изучить механизм процессов восстановления и растворения выделившихся на электроде осадков, на примере свинца, кадмия, меди;
4. провести апробацию разработанных электродов при анализе реальных объектов на содержание кадмия, свинца и меди методом ИВА;
5. разработать способ модифицирования графитовых электродов (ГЭ) ртутьсодержащей полимерной композицией для вольтамперометрического определения анионов и провести апробацию на примере селена.

Научная новизна:

1. Предложен новый вариант модифицирования графитовых электродов ртутью, инкапсулированной ионопроводящими акриловыми сополимерами, заключающийся в коагуляции полимерной композиции в водном растворе.

2. Установлены закономерности влияния состава раствора полимерной композиции и способа модификации графитового электрода на аналитические сигналы кадмия, свинца и меди.

3. Предложен новый способ формирования РГЭ электрода, основанный на локализации на поверхности ГЭ ртути из водорастворимой полимерной композиции.

Практическая значимость результатов: Разработан новый способ получения графитовых электродов, модифицированных полимерными ртутьсодержащими электролитами, отличительными особенностями которого являются:

- исключение использования металлической ртути в анализе;
- простой и нетрудоемкий способ изготовления электрода (2–3 минуты);
- жесткое закрепление ртутных центров на поверхности графита и изоляция их от окружающей среды;
- низкая стоимость;
- чувствительность разработанного электрода сопоставима с РГЭ при одинаковой площади поверхности.

Разработан состав водорастворимого полимерного раствора и условия формирования РГЭ на его основе. Данный электрод апробирован для определения селена методом катодной вольтамперометрии.

На защиту выносятся:

1. метод формирования мембранных полиэлектролитных покрытий, полученных коагуляцией раствора полимера;
2. возможный механизм формирования систем ультрамикродатодов на границе фаз графит-полимер;
3. оптимизированные условия и состав полимерного раствора для модификации графитового электрода ионпроводящей полимерной ртутьсодержащей пленкой;
4. способ формирования РГЭ для определения селена с использованием водорастворимого композита.

Апробация работы: Основные результаты работы были доложены на: Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2004), Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика 2005» (Екатеринбург, 2005), Международной научно-практической конференции «Экология, природопользование, охрана окружающей среды: фундаментальные и прикладные аспекты» (Томск, 2005), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий»

(Томск, 2006), Общероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007), Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009), Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2009), Симпозиуме «Теория и практика электроаналитической химии». (Томск, 2010), VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 работ в виде статей, тезисов докладов и материалов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (149 наименований) и приложения. Работа изложена на 132 страницах, включая 7 таблиц, 51 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, цель работы, поставлены задачи и приведены основные научные и практические результаты работы.

В первой главе приведен обзор литературы, который дает теоретическое представление о состоянии проблем, исследуемых в рамках диссертационной работы. Рассмотрены используемые на данный момент варианты ртутных электродов. Особое внимание уделено методам формирования и области применения ртутно-графитовых электродов. Изложен материал по структуре и свойствам полиэлектродов и способам их модификации. Приведены способы иммобилизации ионов металлов в полимеры. Рассмотрены современные методы формирования полимерных электродов, в том числе модифицированных ртутью, и их применение для анализа различных соединений электрохимическими методами.

Во второй главе приведено основное оборудование и методики проведения экспериментов по синтезу сополимеров и изучению физико-химических свойств полимерных растворов и пленок на их основе. Описаны применяемые реактивы, стандарты и приготовление растворов.

Третья глава посвящена изучению физико-химических свойств полимерных пленок, полученных коагуляцией раствора полимера, выбору состава полимерного раствора и способа нанесения полимерной пленки на поверхность графитовой подложки. Изучено влияние растворителей и вязкости раствора полимера на процесс формирования ртутно-полимерного покрытия, а также на электропроводность получаемых пленок. Описано влияние фона, графитовой подложки, pH и концентрации трифторацетата ртути (II) (ТФА₂Hg) на сигналы деполяризаторов. Определены коэффициенты диффузии изучаемых элементов. Приведены оптимальные условия регистрации анодных токов элементов от потенциалов и времени электролиза, концентрации полимерного раствора. Проведена апробация методик анализа с использованием разработанных электродных систем и проверка правильности для анализа модельных растворов и биологических объектов.

Четвертая глава посвящена формированию РГЭ, сформированных с использованием водорастворимой полимерной композиции. Изучено влияние состава раствора полимера на характеристики РГЭ с целью оптимизации характеристик электрода. Проведена апробация электрода на примере анализа селена в БАДах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Полимерные материалы получали методом радикальной сополимеризации в блоке с последующим растворением в соответствующих растворителях. ТФАНг синтезировали путем нейтрализации свежесажженного оксида ртути трифторуксусной кислотой.

ТФАНг растворяли в органическом растворителе, после чего вводили в полимерную композицию для предотвращения сшивки полимерных цепей ионами металлов. Полимерные покрытия на поверхности графитовой подложки формировали двумя способами:

1. Методом капельного испарения. На торцевую поверхность ГЭ наносили каплю композитного раствора определенного объема, после чего высушивали электрод в течение 24 часов при комнатной температуре.

2. Методом коагуляции раствора полимера в водном фоновом растворе. На торцевую поверхность ГЭ наносили каплю композитного раствора определенного объема, после чего незамедлительно электрод опускали в водный раствор.

Регистрацию вольтамперных кривых проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО НПП ТомьАналит) и СТА (ЮМХ, Томск) в комплекте с персональным компьютером, в трехэлектродной ячейке, в постоянно-токовом режиме. В качестве подложки для получения РГЭ И РЗГПЭ использовали импрегнированные графитовые электроды. Вспомогательным и электродом сравнения служил хлоридсеребрянный электрод (х.с.э), заполненный 0,1 моль/л раствором КСl. Дезактивацию растворенного кислорода проводили либо вытеснением инертным газом (азот), либо с использованием УФ облучения в присутствии фотоактивных веществ. Источником УФ облучения служили встроенные в анализаторы ртутные-кварцевые лампы низкого давления.

Результаты исследований

В данной работе исследованы композиционные материалы на основе акриловых сополимеров, образованных метакриловой кислотой (МАК), содержащей карбоксильную группу, обеспечивающую ионный транспорт, и метилметакрилата (ММА), выполняющего функцию структурообразователя. Выбор акрилатсодержащих полимеров в качестве основы для ионопроводящей композиции обусловлен доступностью сырья, простой технологией синтеза сополимеров, наличием функциональных групп, способных взаимодействовать как с ионами ртути, так и с определяемыми катионами металлов.

Для внедрения в полимерную матрицу ионов ртути использовали хорошо растворимую в изучаемых составах соль – ТФАНг.

Акриловые полимерные пленки, полученные на поверхности графитовой подложки методом капельного испарения, обладают низкой электропроводностью. Установлено, что введение значительного количества соли ртути (более 0,5 моль/кг полимера) и использование сополимеров с содержанием метакриловой кислоты более 30%, позволяет резко увеличить электропроводность полимерной пленки в результате лучшей набухаемости ПЭ, а также наличия большого количества переносчиков заряда. Однако, сополимеры со значительным количеством метакриловой кислоты обладают низкой адгезией к поверхности графита, а также недостаточно устойчивы в водных растворах. Использование большого количества ртути неэкологично.

Коэффициенты диффузии ионов Zn, Cd, Pb в полимерной пленке, полученной методом капельного испарения, низки (таблица 1). Характер распределения коэффициентов диффузии металлов в полимерной пленке совпадает с литературными данными по коэффициентам диффузии в ртути. Заниженные значения коэффициента диффузии в полимере, по сравнению с ртутью, обусловлены пространственными затруднениями, возникающими при движении в порах жесткой полимерной пленки.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии элементов в полимерной пленке

M	$C_{Me} \cdot 10^7$	$D_{Me} \cdot 10^5$ в ртути, $cm^2 \cdot c^{-1}$	$D_{Me} \cdot 10^7, cm^2 \cdot c^{-1}$ (ММА:МАК 2:1+2 М/кг ТФАНг, капельное испарение)	$D_{Me} \cdot 10^6, cm^2 \cdot c^{-1}$ (ММА:МАК 6:1+0,1 М/кг ТФАНг, коагуляция)
Zn	4,53	$1,86 \pm 0,16$	$9,07 \pm 0,28$	$3,2 \pm 0,4$
Cd	5,23	$1,54 \pm 0,10$	$6,16 \pm 0,24$	$2,8 \pm 0,3$
Pb	2,58	$1,32 \pm 0,11$	$4,21 \pm 0,19$	$2,6 \pm 0,3$

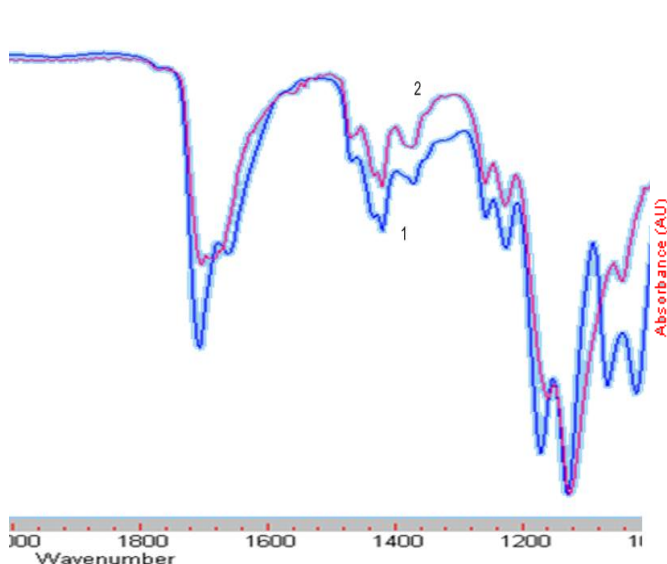
Обеспечить необходимый уровень диффузии в полимерной пленке можно с помощью пористых полимерных электролитов. Мы предлагаем применить процесс коагуляции акриловых полимеров в водной среде для получения высокопористых пленок, обеспечивающих доступ определяемых ионов к поверхности графитовой подложки. Данный процесс возможен при использовании в качестве растворителя полимерной композиции пластификатора (ДМСО, ДМФА), замедляющего процесс коагуляции и способствующего образованию мелких пор в полимерной пленке. Водный раствор, в котором обычно протекает электрохимический анализ, является коагулянтom для исследуемых полимерных растворов и обеспечивает образование большого количества неэластичных пор, неспособных к смыканию. Сочетание данных процессов позволяет формировать высокопористую полимерную пленку нанесением определенного объема

раствора полимера на поверхность графитовой подложки с последующей коагуляцией полимера в водном растворе. Коэффициенты диффузии металлов в полимерной пленке, полученной методом коагуляции раствора полимера, на порядок выше, чем соответствующие значения коэффициентов диффузии в полимерной пленке, полученной капельным испарением (таблица 1.).

В присутствии апротонного растворителя в системе, ионы ртути ориентированы около карбоксильной группы полимерной цепи; группировки типа $(-\text{CO}_2)_2\text{Hg}$ практически не диссоциируют на ионы, и между диполями разных молекул возникает короткодействующее диполь-дипольное взаимодействие. После погружения полимерной композиции в водный раствор происходит образование заряженных групп $-\text{CO}_2^-$ и контр-ионов Hg^{2+} . При этом система в целом представляет собой полиэлектролит, в котором число отрицательных и положительных зарядов одинаково. Поскольку каждое звено обладает зарядом, кулоновские взаимодействия приводят к отталкиванию одноименно заряженных звеньев. Причем такие силы заметно превосходят гидрофобное притяжение. Благоприятного баланса можно добиться понизив долю заряженных звеньев, например, в результате сополимеризации диссоциирующих и недиссоциирующих мономеров, либо используя макромолекулы, суммарный заряд которых зависит от pH среды. Можно предположить, что при катодной поляризации графитового электрода с нанесенной полимерной пленкой происходит восстановление ионов ртути до металлических микроцентров на поверхности в приэлектродной области графита и частично внутри объема полимерной пленки.

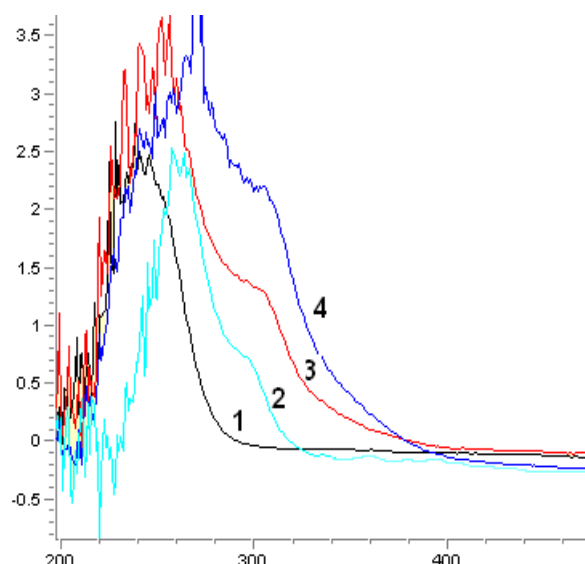
Для проверки предположения о том, что введенные в полимерную матрицу ионы ртути в виде соединения с трифторацетатом способны восстанавливаться и препятствовать взаимодействию определяемых металлов на поверхности индикаторного электрода, были получены ИК и УФ-спектры и методом растровой микроскопии исследована поверхность полимерной пленки.

На рисунке 1 представлены ИК спектры полимерных пленок до и после катодной поляризации электрода. Сравнение двух ИК-спектров позволяет сделать следующие выводы: для образца полимерной пленки без электролиза в области $1700-1670 \text{ см}^{-1}$ наблюдается расщепление полос поглощения, отвечающей валентным колебаниям карбоксильного кислорода сополимера. Вероятнее всего, ионы ртути ориентированы именно по этой группе; после электролиза расщепление почти исчезает, так как большая часть ионов ртути успевает восстановиться и, следовательно, карбоксильная группа освобождается. Остальные различия в ИК-спектрах обусловлены перестройкой структуры полимерной матрицы, вызванной процессом восстановления ионов ртути.



1 – после электролиза, 2 – до электролиза

Рис. 1 – ИК-спектры полимерной композиции (ММА:МАК 6:1+ТФАНг ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/г, $E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 120$ с)



1 – до облучения, 2 – 4 после облучения 1, 5, 10 мин соответственно.

Рис. 2 – Спектр поглощения ТФАНг ($0,5$ моль/кг) в растворе ММА:МАК 6:1 в ДМФА.

Следует отметить, что процесс восстановления ртути в полимерной матрице может быть инициирован не только электрохимически, но и УФ-облучением, что особенно важно в случае фотохимической дезактивации кислорода. На электронных спектрах образца полимера с модификатором,

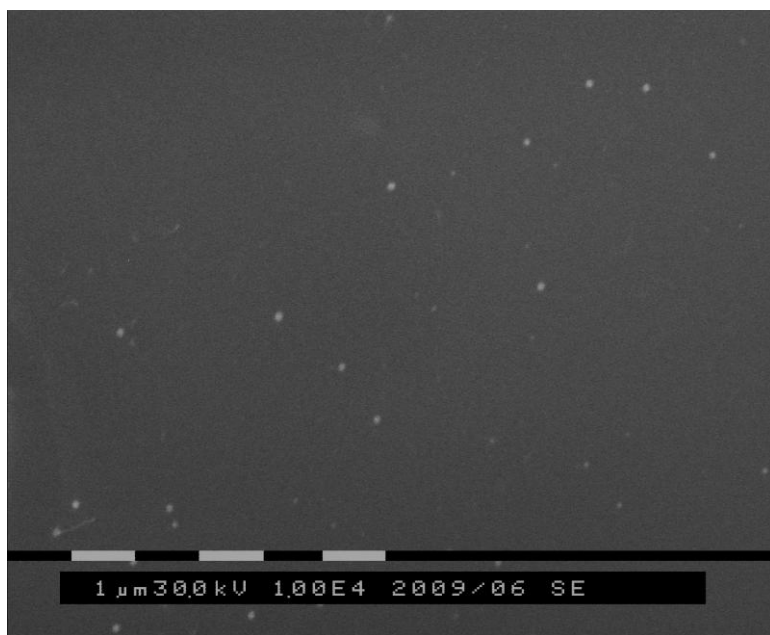


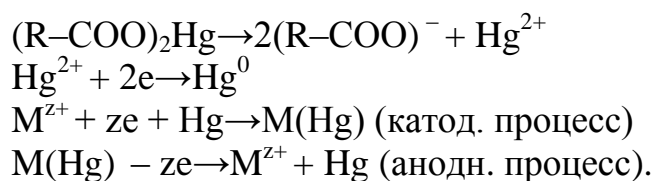
Рис. 3 – Поверхность полимерной пленки состава ММА:МАК 6:1 ($0,1$ моль/кг ТФАНг) полученная методом электронной сканирующей микроскопии ($E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 600$ с).

полученного после УФ облучения, можно наблюдать (рис. 2) полосу поглощения при 310 нм, обусловленную колебанием электронов в поверхностном слое наночастиц ртути. Облучение раствора полимера более 15 мин приводит к укрупнению частиц и выделению твердой фазы в осадок.

На фотографии поверхности полимерной пленки, полученной методом электронной микроскопии, видны микрочастицы восстановленной в ходе электролиза ртути (рис. 3).

Таким образом, электрод, сформированный коагуляцией раствора

полимера в водном растворе, представляет совокупность графитового электрода (ГЭ), гель-полимерной матрицы и локализованной на графитовой поверхности и в объеме полимера металлической ртути (ртуть золь-гель полимерный электрод (РЗГПЭ)). Возможный механизм формирования микроцентров ртути на поверхности графита, процесс восстановления ионов металла и растворения концентрата может быть представлен следующей схемой:



На анодные токи определяемых элементов (без учета электрохимических параметров регистрации АС) будут оказывать влияние следующие факторы:

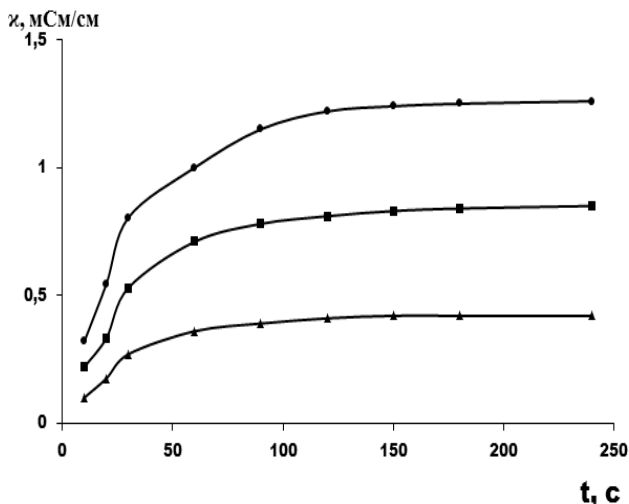
- соотношение ММА и МАК в сополимере;
- количество вводимого модификатора – ТФАНг;
- природа органического растворителя;
- толщина полимерной пленки;
- вязкость полимерной композиции;
- материал углеродной подложки;
- состав фонового электролита.

Соотношение ММА и МАК в сополимере. Нанесение полимерной композиции на графитовую подложку приводит к изоляции части поверхности электрода.

Электрохимический процесс при этом протекает на границе раздела фаз полимер/графит через поры формирующейся полимерной пленки. Оценить изменение электрохимических свойств, степень изоляции электрода полимерной мембраной и устойчивость композитного электрода можно путем измерения электропроводности изучаемых композиций.

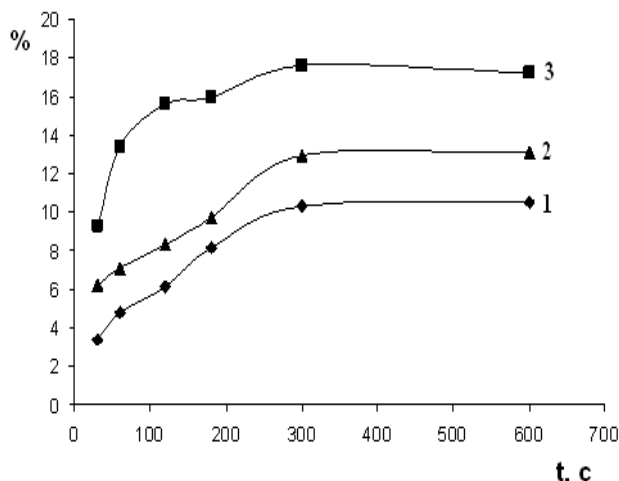
Независимо от состава полимерной композиции, стабилизация электропроводности электрода с нанесенной полимерной пленкой происходит в течение 130–150 с при выдержке в водном растворе. С увеличением в мономере метакриловой кислоты электропроводность систем повышается, что связано с увеличением количества подвижных ионов лиония, образующихся в результате диссоциации поликислоты (рис. 4).

Соотношение ММА:МАК в сополимере влияет на количество ртути, способной формировать микроцентры на графитовой подложке. Ионы ртути, входящие в состав полимерной композиции, ориентированы относительно карбоксильных групп полимерной цепи, в тоже время, часть ионов ртути способна в процессе коагуляции полимера переходить в фоновый электролит. Об этом свидетельствуют данные анализа фонового электролита, проведенные методом ААС на содержание ионов ртути.



1 – MMA:MAK 9:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 3:1

Рис. 4 – Изменение электропроводности для полимерных систем с различным содержанием мономеров от времени выдерживания в растворе 0,1 М КСl (введено 0,05 моль/кг ТФАНg)

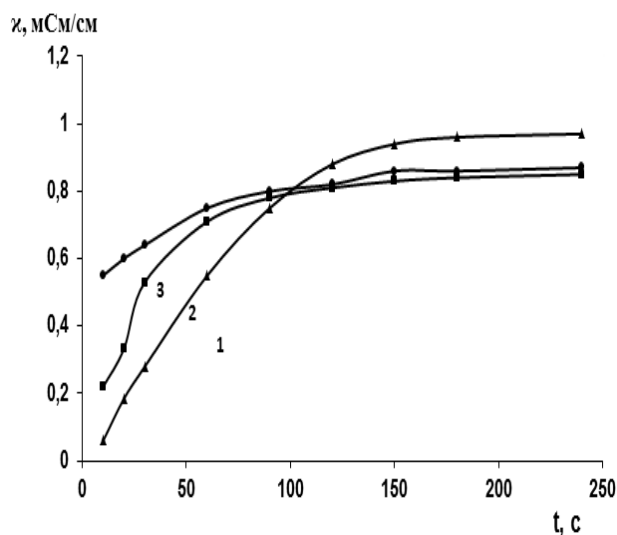


1 – MMA:MAK 3:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 9:1

Рис. 5 – Относительное количество Hg^{2+} диффундировавших в фоновый электролит (0,1 М KNO_3) в зависимости от времени (ДМФА, 0,1 М/кг ТФАНg (II))

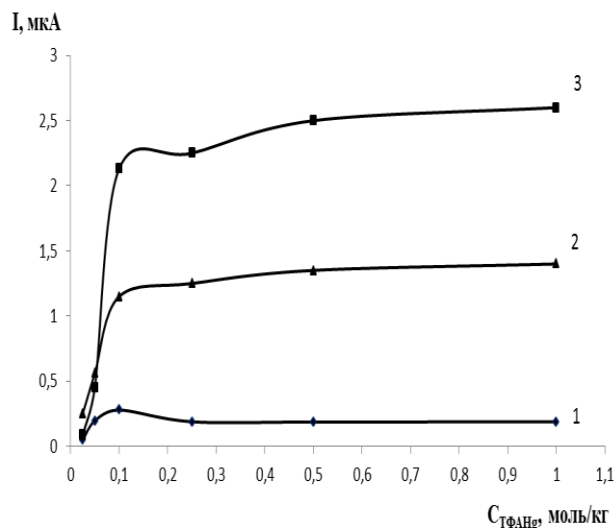
Увеличение в сополимере содержания метакриловой кислоты (рис. 5) приводит к уменьшению количества перешедших в фоновый раствор ионов ртути, что объясняется увеличением количества карбоксильных групп в сополимере, способных координировать ионы ртути и препятствовать их диффузии в раствор. Однако, избыток метакриловой кислоты приводит к значительному удерживанию ионов ртути в объеме полимерной пленки, в результате чего затруднен процесс ее восстановления, об этом можно судить по уменьшению анодного тока ртути. Кроме того, пленки с большим количеством МАК в сополимере обладают худшей устойчивостью. Снижение количества МАК приводит к увеличению диффузии ионов ртути из полимерной пленки в фоновый электролит, и значительная часть введенной ртути расходуется неэффективно.

ТФАНg. Повышение количества переносчиков заряда в виде соли ТФАНg также приводит к увеличению электропроводности полимерной пленки. После погружения электрода с нанесённым полимерным раствором в фоновый электролит в течение 90–100 с большую электропроводность проявляют системы с большим содержанием ТФАНg (рис. 6). После наступления равновесия электропроводность пленок практически не зависит от содержания ТФАНg в изученном диапазоне концентраций, что обусловлено, выравниваем концентрации ионов ртути в результате перехода из полимерной пленки в объем фонового раствора.



1 – 0,01, 2 – 0,05, 3 – 0,1 моль/кг
ТФАНг(II)

Рис. 6 – Изменение электропроводности для полимерных систем с различным содержанием ТФАНг(II) от времени выдерживания в растворе 0,1 М КСl (ММА:МАК 6:1)

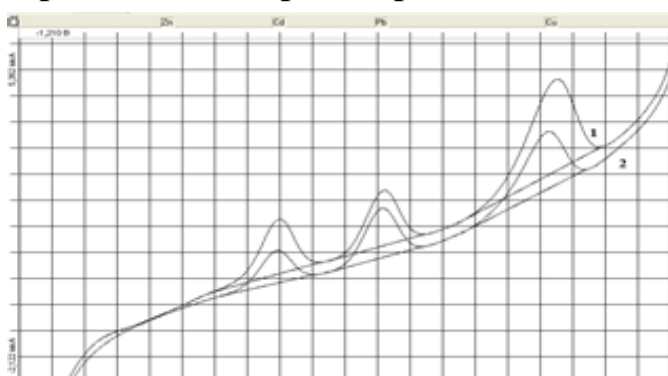


1 – Cu^{2+} , 2 – Pb^{2+} , 3 – Cd^{2+}

Рис. 7 – Влияние содержания ртути в полимерной пленке на анодные токи деполаризаторов ($C_{Cd}=2,5 \cdot 10^{-7}$, $C_{Pb}=1,0 \cdot 10^{-7}$, $C_{Cu}=0,25 \cdot 10^{-7}$, $E_s=-1,4$ В, $t_s=60$ с, фон - 0,1 М $Na_3C_6H_5O_7+0.1$ М HCl pH 3,0)

Изучено влияние ТФАНг в интервале концентраций от 0,025 до 1,0 моль/кг в составе полимерной композиции на анодные токи кадмия, свинца и меди. Увеличение концентрации соли ртути вплоть до 0,1 моль/кг (рис. 7) приводит к резкому увеличению сигналов деполаризаторов, дополнительное введение ТФАНг малоэффективно. Проведенный анализ фонового электролита после выдержки электрода с полимерной пленкой без и с катодной поляризацией показал, что количество ионов Hg^{2+} , перешедших в фоновый электролит, имеет близкое значение.

Органический растворитель. В качестве растворителя были исследованы



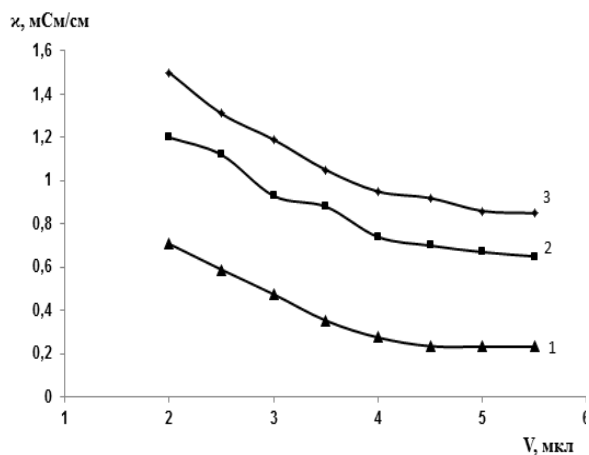
1 – ДМФА, 2 – ДМСО

Рис. 8 – Вольтамперные кривые на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1, 0,1 Моль/кг ТФАНг, 3,5 мкл, ацетатный буфер pH 3,0.)

ДМСО и ДМФА. По своим свойствам и природе данные растворители близки. ДМСО имеет меньшую токсичность и в большинстве случаев успешно заменяет ДМФА. Нами установлено, что выход ионов ртути из полимерной пленки, сформированной с использованием ДМСО, примерно в 2 раза больше, чем при использовании ДМФА в качестве растворителя при равных концентрациях соли ртути, в результате чего уменьшается

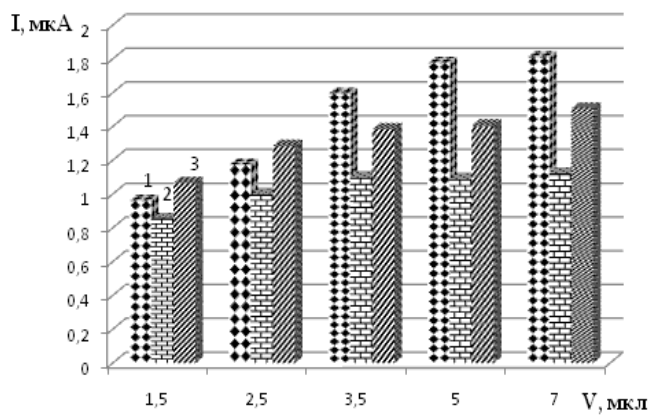
количество ионов ртути на границе фаз полимер/графит. Данный эффект соответственно приводит к уменьшению анодных токов амальгамообразующих элементов на 30–35 % (рис. 8).

Объем полимерной капли. Увеличение объема раствора полимера на поверхности графитового электрода приводит к увеличению толщины полимерной пленки, а, следовательно, к уменьшению электропроводности электродной системы в целом (рис. 9).



1–ММА:МАК 3:1, 2–ММА:МАК 6:1, 3–
ММА:МАК 9:1

Рис.9 – Изменение электропроводности полимерных плёнок (введено 0,05 моль/кг ТФАНг) в зависимости от объема раствора полимера, наносимого на электрод



1 – Cd^{2+} , 2 – Pb^{2+} , 3 – Cu^{2+}

Рис. 10 – Влияние объема полимерной композиции (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг) на анодные токи деполяризаторов. (фон - 0,1 М $Na_3C_6H_5O_7$ +0.1 М HCl pH 3,0, $C_{Cd}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Pb}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Cu}=1 \cdot 10^{-7}$)

Несмотря на падение электропроводности, увеличение объема полимерного раствора приводит к повышению количества ионов ртути, способных в ходе электролиза восстанавливаться на поверхности ГЭ, в результате чего наблюдается рост АС определяемых элементов (рис.10). Выход на предел зависимостей анодного тока определяемых элементов, а также анодного тока ртути в зависимости от объема полимерной капли свидетельствует о том, что в электрохимическом процессе на поверхности графитовой подложки принимают участие ионы ртути, находящиеся в непосредственной близости от графитовой поверхности. Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение объема сополимера (мкл) состава ММА:МАК 6:1+ТФАНг 0.1 М/кг (вязкость 200 мПА·с) к поверхности электрода ($мм^2$) составляет – 2:1.

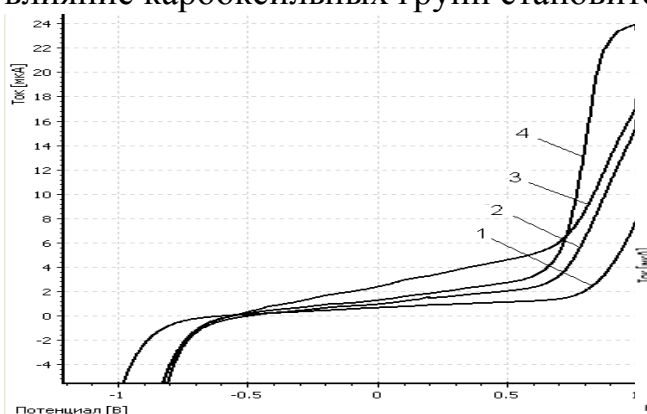
Вязкость композитного раствора. С уменьшением вязкости, при равном объеме наносимой композиции, уменьшается количество сополимера на поверхности электрода, следовательно, увеличивается поверхность электрода, на которой возможно протекание электрохимических процессов.

Таблица 2 – Влияние концентрации сополимера на вязкость, электропроводность и выход ионов ртути в фоновый раствор

Объем ДМФА (мл) на 0,05 г сополимера	ММА:МАК 6:1		ММА:МАК 6:1+0,1 М ТФАНг		
	Вязкость, мПа·с	κ , мСм/см	Вязкость, мПа·с	κ , мСм/см	Выход Hg ²⁺ в раствор, %
0,5	550,2	0,34	770,0	0,25	6,3
0,7	330,0	0,59	533,0	0,46	9,7
1,0	158,0	1,12	201,3	0,88	13,5
1,2	45,9	1,77	57,2	1,5	28
1,5	12,9	2,9	15,6	2,7	34

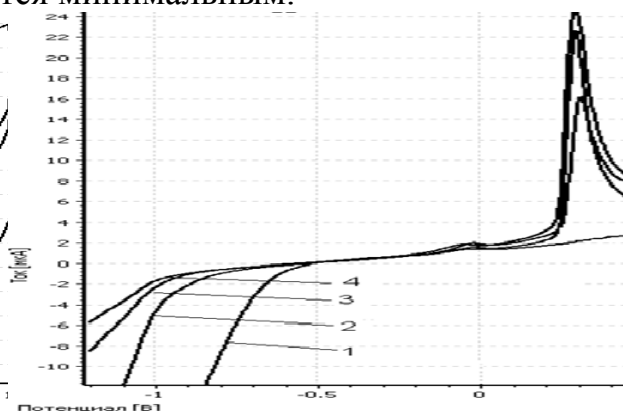
Кроме того, с уменьшением вязкости раствора полимера образующая полимерная матрица имеет менее плотную структуру, что, при одинаковом объеме сополимера, делает межфазную поверхность электрод/полимер более доступной, в результате чего происходит увеличение электропроводности полимерной пленки (таблица 2).

С увеличением вязкости композитного материала выход ионов ртути из полимерной пленки нелинейно уменьшается, что связано со стерическими эффектами и большим количеством карбоксильных групп в ближайшем окружении ионов ртути. Избыточное количество растворителя приводит к значительной диффузии ионов модификатора в водный раствор, т.к. при этом влияние карбоксильных групп становится минимальным.



1 – ГЭ, 2 – РЭГПЭ, вязкость полимерной композиции 550,2, 3 – 330,0, 4 – 201,3 мПа·с

Рис. 11 – Вольтамперограммы ГЭ и РЭГПЭ (3 мкл ММА:МАК 6:1) на фоне 0,1 М KNO₃



1 – ГЭ, 2 – РЭГПЭ, вязкость полимерной композиции 770,0, 3 – 533,0, 4 – 201,3 мПа·с

Рис. 12 – Вольтамперограммы ГЭ и РЭГПЭ (3 мкл ММА:МАК 6:1) после добавления ТФАНг (0,1 моль /кг)

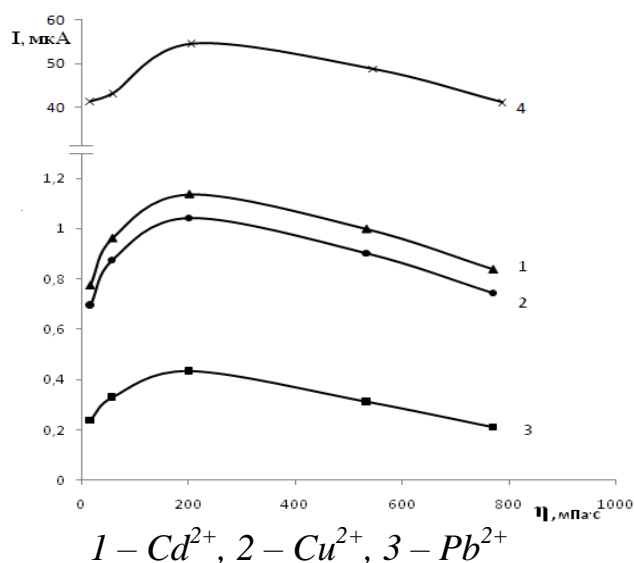


Рис. 13 – Влияние вязкости полимерного раствора (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг) на анодные токи деполяризаторов на РЗПЭ. (0,1 М KNO_3 +0,025 М HCl рН 3,0, $C_{Cd}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Pb}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Cu}=1 \cdot 10^{-7}$)

линия остаточного тока остается на том же уровне, что и на графитовом электроде, а процесс восстановления водорода смещается в более отрицательную область потенциалов благодаря восстановлению водорода на ртутных центрах, а не на поверхности графита.

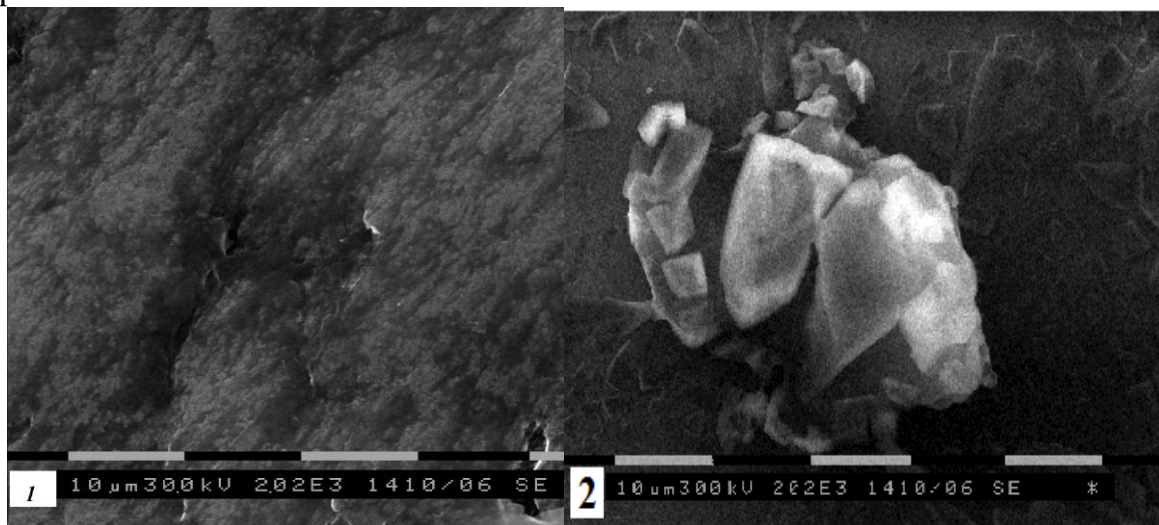
Зависимость анодных токов определяемых элементов от вязкости раствора полимера для всех изученных элементов проходит через максимум (рис. 13). Также через максимум проходит величина анодного тока ртути для изучаемых составов полимерных растворов. Поэтому можно предположить, что при изменении вязкости полимерного раствора определяющее влияние на сигнал кадмия, свинца и меди оказывает концентрация ртути в приэлектродной области.

Графитовая подложка. В случае формирования РГЭ при выборе графитовой подложки, в первую очередь, учитывают устойчивость и воспроизводимость формирующегося ртутного покрытия, т.е. факторов в дальнейшем напрямую влияющих на чувствительность и повторяемость анодных токов определяемых элементов. При формировании РЗПЭ важным фактором является адгезия полимерной пленки к подложке, что в целом определяет устойчивость образующейся ртутной системы микроэлектродов.

Визуально и при механическом воздействии полимерные пленки на поверхности импрегнированных графитовых электродов (ИГЭ) обладают наилучшей устойчивостью. Небольшая шероховатость углеродсодержащего и стеклоуглеродного электрода не способствуют получению полимерных пленок,

Нанесение полимерной пленки на поверхность графитовой подложки приводит к незначительному увеличению наклона базовой линии вольтамперной кривой. Наклон базовой линии вольтамперной кривой повышается с увеличением вязкости растворов полимеров (рис. 11). Область потенциалов, ограниченная процессами восстановления водорода и окисления кислорода, на ГЭ больше, чем на исследуемых полимерных электродах, что может быть обусловлено повышением концентрации протонов в приэлектродной области за счет диссоциации карбоксильных групп полимера. После введения в раствор полимера ТФАНг (рис. 12) базовая

способных выдерживать длительное применение в изучаемых фоновых электролитах.



1 – Углеродсодержащий электрод, 2 – Импрегнированный электрод.

Рис. 14 – Фотографии поверхности графитовых электродов, полученные методом электронной сканирующей микроскопии

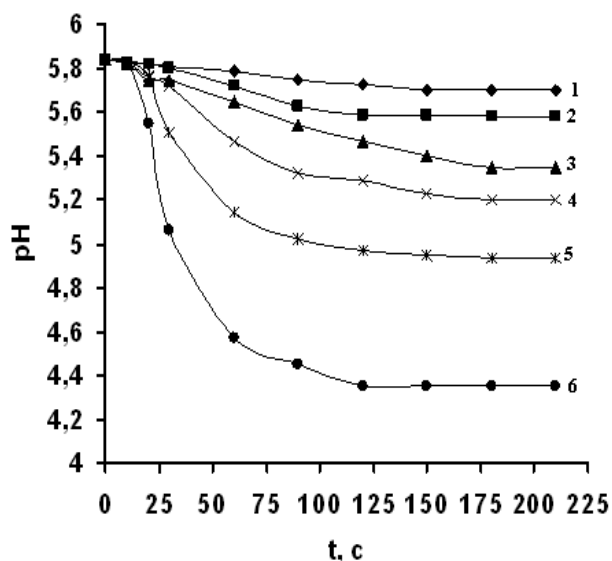
Для сравнения на рисунке 14 приведены фотографии поверхности электродов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что на поверхности ИГЭ, даже после шлифовки электрода, наблюдается большое количество дефектов структуры электрода, способных прочно удерживать полимерные пленки.

Наилучшей адгезией полимерной пленки к поверхности подложки обладает электрод, полученный нами радикальной полимеризацией мономера ММА совместно с графитовым порошком. Однако, данные электроды обладают низкой электропроводностью, т.к полимеризация протекает при максимальном соотношении графитового порошка в ММА 50 % масс. Кроме того, образующийся полимер обволакивает частицы графита, выступая в качестве изолятора при прохождении электрического тока, поэтому от использования данных электродов пришлось отказаться.

Фоновый электролит. При погружении электрода с нанесенной каплей полимера в водный раствор, рН фонового электролита уменьшается за счет диссоциации поликислоты и гидролиза ТФАНг. Увеличение количества метакриловой кислоты (рис. 15) в сополимере приводит к понижению рН раствора, но больший вклад вносит введение в раствор полимера ТФАНг. Взаимодействие ионов ртути с карбоксильной группой сополимеров приводит к повышению диссоциации высокомолекулярной кислоты, в результате чего происходит значительное уменьшение рН раствора.

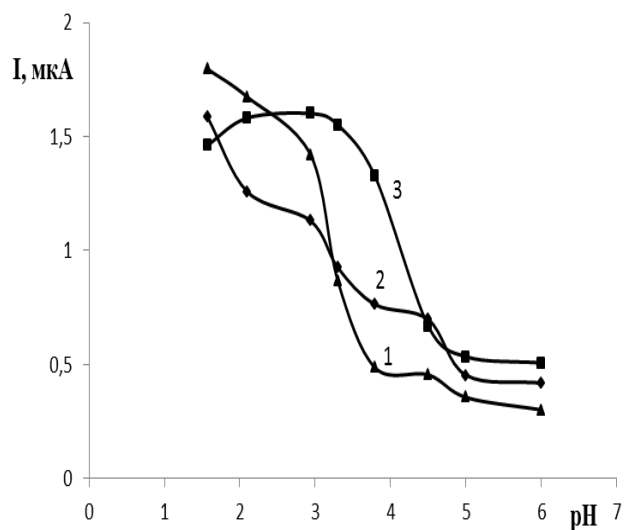
Стабилизация рН в среднем наступает через 125 с после погружения электрода в фоновый электролит. За такой же промежуток времени происходит и стабилизация электропроводности полимерных пленок, поэтому можно предположить, что через 125–150 с после погружения электрода в фоновый

электролит процесс коагуляции завершается, и в дальнейшем полимерные пленки не претерпевают значительных изменений.



1 – MMA:MAK 9:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 3:1, 4 – MMA:MAK 6:1+0,05 М ТФАHg, 5 – MMA:MAK 6:1+0,1 М ТФАHg, 6 – MMA:MAK 6:1+0,5 М ТФАHg.

Рис.15 – Изменение pH раствора KNO₃ объемом 5 мл после погружения пленочного электрода от времени



1 – Pb²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Cd²⁺

Рис.16 – Влияние pH раствора на величину анодных пиков (фон – 0,1 М Na₃C₆H₅O₇+0,1 М HCl, E₃=-1,4 В, t₃=60 с, C_{Cu}=1·10⁻⁷, C_{Pb²⁺}=5·10⁻⁷, C_{Cd²⁺}=3·10⁻⁷ моль/л)

Аналитические сигналы цинка, кадмия, свинца и меди в высокой степени зависят от pH раствора, кроме того, pH влияет на обменные процессы, протекающие в порах полимерной пленки. На рис. 16 показано влияние pH цитратного буферного раствора на АС деполаризаторов. Максимальные АС регистрируются при pH 3,0, поэтому мы предлагаем использовать в качестве фона цитратный буферный раствор pH 3,0. Данный буферный раствор позволяет проводить при УФ облучении одновременно и дезактивацию растворенного кислорода, и разрушение нелабильных комплексов определяемых металлов.

Апробация РЗГПЭ. Для выбора оптимальных характеристик регистрации вольтамперных кривых для анализа кадмия, свинца и меди было проведено изучение зависимости потенциала электролиза, времени электролиза, а также концентрации на анодные токи определяемых элементов.

Зависимость анодных токов определяемых элементов от их концентрации при времени электролиза 60 с линейна в следующих диапазонах: Cu – 5,0·10⁻⁶-1,0·10⁻⁸; Pb – 5,10⁻⁶-5,0·10⁻⁸; Cd – 1,5·10⁻⁶-5,0·10⁻⁸.

Результаты проверки воспроизводимости и правильности результатов анализа модельных растворов воды представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Проверка правильности результатов анализа методом «введено – найдено» ($P=0,95$, $n=10$)

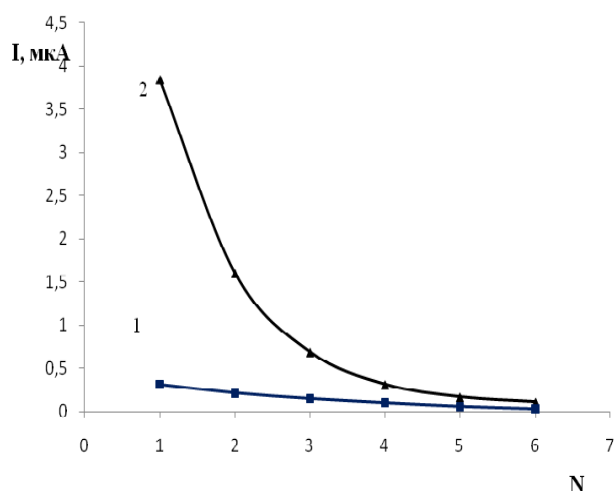
Элемент	Найдено в пробе, мг/дм ³	S_m , мг/дм ³	Введенная добавка, мг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
Pb	0,0011	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,00198	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,0003
	0,034	0,004	0,03	0,069	0,003	0,009
	0,22	0,02	0,2	0,43	0,015	0,04
Cd	0,00063	$9,9 \cdot 10^{-5}$	0,0005	0,0012	$8,9 \cdot 10^{-5}$	0,00021
	0,0097	0,0010	0,01	0,0206	0,0013	0,0020
	0,088	0,008	0,08	0,173	0,007	0,016
Cu	0,0012	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0024	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,0004
	0,0505	0,0071	0,05	0,098	0,0088	0,014
	1,27	0,16	1,0	1,22	0,12	0,32

В таблице 4 приведены результаты анализа биологических образцов методами ИВА с РЗГПЭ и РГЭ и методом ААС. Сопоставление представленных результатов позволяет сделать вывод об отсутствии систематической погрешности.

Таблица 4 – Результаты определения Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в снеговой воде и биомассе растений. ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа	Определяемый элемент	ИВА		ААС С, мг\кг
		РЗГПЭ С, мг\кг	РГЭ С, мг\кг	
Снеговая вода.	Cd	--	--	--
	Pb	0,075±0,009	0,08±0,01	0,082±0,012
	Cu	-	-	-
Снеговая вода, с введенными солями ТМ до посадки водного гиацинта	Cd	0,16±0,02	0,14±0,02	0,11±0,01
	Pb	0,81±0,09	0,70±0,08	0,76±0,07
	Cu	26±3	23±3	26±3
Снеговая вода после 10 дней роста культуры	Cd	0,021±0,03	0,019±0,03	0,018±0,04
	Pb	0,17±0,02	0,21±0,03	0,18±0,02
	Cu	3,2±0,3	2,9±0,3	3,0±0,2
Биомасса водного гиацинта после 10 дней роста	Cd	0,030±0,005	0,023±0,006	0,030±0,006
	Pb	0,017±0,03	0,021±0,009	0,020±0,005
	Cu	0,53±0,07	0,55±0,05	0,61±0,06

Сорбционные свойства РЗГПЭ. Сорбционные свойства полимерной пленки определяются наличием отрицательно заряженных карбоксильных групп полимера, т.е. наличием метакриловой кислоты в составе сополимера. Нами установлено, что полимерная пленка в процессе коагуляции и замещения органического растворителя фоновым электролитом способна сорбировать внутрь объема ионы металлов. С увеличением времени сорбции происходит увеличения анодного тока определяемых металлов. В течение 10–15 мин процесс сорбции достигает максимального значения. С каждой проведенной разверткой анодные токи элементов уменьшаются по экспоненциальному закону, что связано с диффузией ионов из полимерной пленки в объем фоновых электролита. После шести проведенных разверток, в случае со свинцом и кадмием, регистрируются минимальные значения анодных токов,



1. – пленка после предварительной коагуляции, 2. – коагуляция в присутствии ионов свинца.

Рис. 17 – Анодный ток свинца в зависимости от порядка регистрации вольтамперограмм после сорбции.

(фон-0,1 М KNO_3 +0,025 М HCl , ММА:МКК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНg).
Время сорбции 180 с.

ионы меди гораздо прочнее удерживаются в объеме полимерной пленки.

Сравнение анодных токов (рис. 17) показывает, что сорбционные процессы протекают интенсивнее при непосредственной коагуляции раствора полимера в растворе, содержащем исследуемые ионы металлов, чем при сорбции предварительно уже сформированной полимерной пленкой. Очевидно, что после коагуляции уменьшается доступность склонных к координации карбоксильных групп, и анодные пики элементов в большей степени обусловлены захватом раствора, содержащего ионы регистрируемых элементов порами полимерной пленки. Так как при использовании РЗГПЭ в анализе модификация поверхности происходит в фоновом электролите в отсутствие определяемых ионов, сорбционные

процессы оказывают минимальное воздействие на анодные токи и не приводят к искажению результатов анализа.

Формирование РГЭ для определения анионов. Нами установлено, что при анализе анионов (SeO_3^{2-}) наличие одноименного заряда в полимерной пленке приводит к значительному снижению регистрируемого сигнала.

С целью устранения электростатического отталкивания одноименных зарядов при определении анионов нами предложено формировать ртутное покрытие на графитовых электродах путем локализации на поверхности

графитовой подложки композитного водорастворимого полимерного раствора, допированного ионами ртути, с последующим *ex situ* восстановлением ионов до металлической ртути при контролируемом потенциале.

В качестве основы для синтеза водорастворимого полимера была выбрана МАК. Ионы ртути вводили или в виде метакрилата ртути (II). Метакрилат Hg синтезировали, нагревая оксид ртути (II) в метаноле в присутствии избытка метакриловой кислоты. Относительное количество ионов ртути в синтезированной соли, измеренное методом ААС, составляет $52,3\% \pm 2,1$. Данное значение близко к расчетному количеству ртути в эмпирической формуле метакрилата ртути $(C_4O_2H_5)_2Hg$ 54,2 %.

Как видно из результатов анализа фонового электролита на содержание ртути (рис. 18), проведенное методом ААС, увеличение концентрации МАК больше 20 % приводит к увеличению выхода ионов ртути в фоновый электролит. Можно предположить, что в таких вязких системах ионы ртути имеют низкую подвижность. В результате уменьшения диффузии ионов ртути к поверхности ГЭ увеличивается выход ионов ртути и происходит снижение анодного тока ртути.

Снижение концентрации МАК приводит к увеличению выхода ионов ртути в фоновый электролит за счет быстрого растворения полимера в водной фазе фонового электролита, что также приводит к снижению анодного тока ртути. Следовательно, оптимальная концентрация МАК в 70 % этиловом спирте для получения водорастворимого полимерного составляет 20 % об.

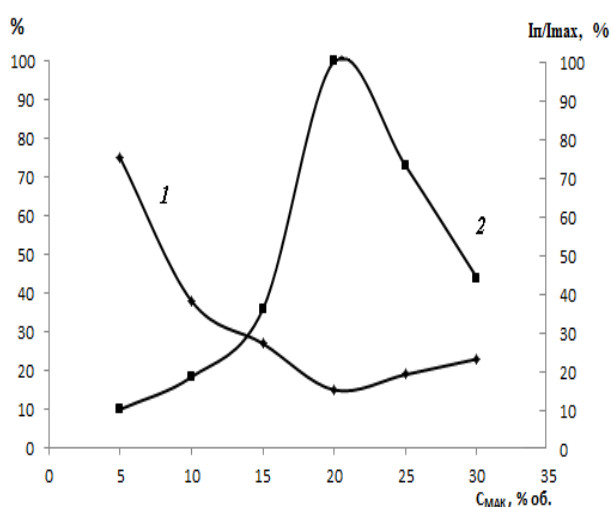


Рис. 18 – Влияние концентрации МАК на выход ионов ртути (1) и ток ртути (2) при формировании РГЭ ($C_{(C_4O_2H_5)_2Hg} = 7$ ммоль/дм³, $E_э = -1,4$ В, $t_э = 250$ с)

Проведенное исследование влияния концентрации метакрилата ртути на АС селена показало, что оптимальное значение метакрилата ртути в составе полимерной композиции составляет 7 ммоль/дм³.

Электродные системы, полученные с использованием разработанного способа модификации графитового электрода водорастворимым полимером, содержащим ионы ртути, были использованы для вольтамперометрического определения селена. Определение селенит-ионов проводили методом катодной вольтамперометрии.

Проверка правильности результатов анализа проведена методом «введено – найдено» на примере анализа водопроводной воды с введенной добавкой Se (IV) (таблица 5).

Таблица 5 – Проверка правильности результатов измерений массовой концентрации Se (IV) методом «введено – найдено» ($P=0,95, n=5$)

Найдено в пробе, мг/дм ³	S_{Rm} , мг/дм ³	Введенная добавка, мг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мг/дм ³	$\pm\Delta_c$, мг/дм ³	$\pm\Delta$, мг/дм ³
0,00905	0,00104	0,01	0,01944	0,00092	0,0022
0,0527	0,0054	0,05	0,1025	0,0048	0,012

Апробация разработанного электрода была проведена на биологически активных добавках (БАД), произведенных компанией ООО “Артлайф”. Пробоподготовку БАДов проводили по методике МУ 31-21/06 “Методика выполнения измерений содержания селена методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ГА”.

Результаты анализа БАД, полученные с использованием РГЭ и РПЭ, представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты анализа БАД, с использованием РГЭ и РПЭ ($P=0,95, n=3$)

БАД	Содержание селена, мг/кг	
	РГЭ, мг/кг	РПЭ, мг/кг
“Новомегин”	37,7±11	43,4±14
“Минералайф”	180±43	193±55
“Тиреобаланс”	135±25	147±30

Доверительные интервалы содержания селена перекрываются, следовательно, значимых различий в результатах анализа нет.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый способ модификации графитового электрода полимерной мембранной пленкой на основе акрилового полиэлектролита, содержащего ионы ртути. Полимерная пленка образуется непосредственно на торцевой части ГЭ в результате коагуляции раствора полимера в водном фоновом электролите.
2. Предложен возможный механизм электровосстановления ТФАНг, заключающийся в выходе ионов ртути, ориентированных по карбоксильным группам в сополимере, из матрицы полимера и восстановлении ионов Hg^{2+} до атомарного состояния на границе раздела фаз полимер/графит.

3. Методом хроноамперометрии определены коэффициенты диффузии ионов металлов в полимерной пленке, полученной методом капельного испарения и коагуляцией раствора полимера. Характер распределения в полимерной пленке совпадает с литературными данными по коэффициентам диффузии в ртути. Заниженные значения коэффициента диффузии в полимере по сравнению с ртутью обусловлены пространственными затруднениями, возникающими при движении в порах полимерной пленки.
4. Установлены оптимальные условия получения РЗГПЭ: ММА:МАК 6:1, содержание ТФАНг 0,1 моль/кг, вязкость 200 мПа·с, коагуляция в цитратном буферном растворе рН 3,0, ИГЭ в качестве подложки, отношение объема раствора (мкл) полимера к площади (мм²) подложки 2:1.
5. Выбраны оптимальные условия процесса электроокисления-восстановления Cd, Pb, Cu на РЗГПЭ: фоновый электролит – 0,1 М Na₃C₆H₅O₇+0,1 М HCl рН 3,0, Eэ=1,4 В, tэ=20-180.
6. Разработан новый способ формирования РГЭ с использованием водорастворимого полимерного композита. Данный электрод апробирован на примере определения содержания селена в БАДах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1) Минаев К.М., Анищенко М.В., Лямина Г.В., Шелковников В.В. Интегрированный подход к решению экологических проблем при выполнении научно-исследовательских работ на кафедре аналитической химии ТГУ на примере создания электродных сенсорных систем. // Вестник Томского государственного университета. 2005, № 13. С. 105–107.
- 2) Минаев К.М., Шелковников В.В. Физико-химические свойства электродных систем на основе полметилметакрилата и его сополимеров. // Тез. докл. Всероссийской научной конференции «Экоаналитика-2005». Екатеринбург, 2005. С. 117.
- 3) Минаев К.М., Анищенко М.В., Лямина Г.В., Шелковников В.В. Ионопроводящие полимерные сенсоры для экологической экспертизы объектов окружающей среды. // Материалы международной научно-практической конференции «Экология, природопользование, охрана окружающей среды: фундаментальные и прикладные аспекты». Томск, 2005. С. 252–253.
- 4) Минаев К.М., Шелковников В.В. Модифицированные акрилатсодержащие электроды для определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. // International Scientific Conference «Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology». Томск, 2006. С. 262–263.
- 5) Минаев К.М. Модифицированные акрилатсодержащие электроды для определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии. // Материалы международной научной конференции

«Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск, 2006. С. 183.

- 6) Минаев К.М., Денисова Т.Т., Шелковников В.В. Кинетика электровосстановления тяжелых металлов на акрилатсодержащих полимерных электродах, модифицированных трифторацетатом ртути. // Материалы общерос. с межд. участием конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск, 2007. Т.2, С. 262–265.
- 7) Минаев К.М., Шелковников В.В. Золь-гель электроды на основе акриловых полимеров для вольтамперометрического определения тяжелых металлов. // Материалы X Всерос. Научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2009. С.180.
- 8) Минаев К.М., Шелковников В.В. Ионопроводящие полимерные электроды, модифицированные трифторацетатом ртути, для вольтамперометрического анализа. // Материалы III Всерос. Конференции «Аналитика России». Краснодар, 2009. С. 293.
- 9) Минаева О.М., Акимова Е.Е., Минаев К.М., Семенов С.Ю., Писарчук А.Д. Поглощение ряда тяжелых металлов из водных растворов растениями водного гиацинта (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms). // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 4 (8), С. 106–112.
- 10) Минаев К.М., Шелковников В.В., Свинаренко К.Ю. Оптимизация условий формирования аналитических сигналов тяжелых металлов на графитовых электродах, модифицированных ртутьсодержащими акриловыми полимерами в методе ИВА. // Сборник трудов симпозиума «Теория и практика электроаналитической химии». Томск, 2010. С.76–77.
- 11) Минаев К.М., Шелковников В.В. Формирование модифицированных электродов на основе акриловых сополимеров в методе ИВА для анализа тяжелых металлов. // Труды Томского государственного университета, 2010. Т. 273, вып. 2, С. 119–122.
- 12) Минаев К.М. Шелковников В.В. Определение Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в природных объектах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном ртутьсодержащим акриловым полиэлектролитом. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010. Т. 76, N 9. С. 12–15.
- 13) Минаев К.М., Шелковников В.В. Формирование мембранных пленок на основе акрилового сополимера для вольтамперометрического определения кадмия, свинца и меди. // Сб. тезисов VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». Иваново, 2011. С. 93–94.