

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Минаев Константин Мадестович

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

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Шелковников В.В.

Томск – 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Ртутьсодержащие электроды в вольтамперометрическом анализе.....	10
1.2. Полимерные электролиты и электроды на их основе в электрохимическом анализе	18
1.2.1. Структура, свойства и типы полимерных электролитов	18
1.2.2 Модификация ионопроводящих электролитов.....	22
1.2.3 Акриловые полимеры и ПЭ на их основе	24
1.2.4 Методы иммобилизации полимерных пленок на поверхности электродной подложки	28
1.2.5 Электрохимические процессы на границах раздела фаз раствор/ионопроводящий полимер/инертный электрод.....	31
1.3. Электродные системы, модифицированные полимерными электролитами, в электрохимическом анализе.....	32
1.3.1 Модифицирование поверхности графитовых электродов полимерными системами, содержащими ртуть.....	40
1.4 Постановка задач исследования	42
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Реактивы, приготовление растворов.....	44
2.2. Синтез полимерных материалов и солей ртути.....	44
2.3. Получение вольтамперных кривых.....	45
2.4 Методы исследования физико-химических свойств полимерных электродных систем.....	47

2.4.1	Определение коэффициентов диффузии металлов в полимерных пленках	47
2.4.2	Определение электропроводности полимерных пленок	48
2.4.3	Подготовка образцов и получение ИК спектра	48
2.4.4	Измерение вязкости полимерных композитных растворов	49
2.4.5	Измерения концентрации металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).....	49
2.4.6	Исследования поверхности электродов методом сканирующей электронной микроскопии	49
ГЛАВА 3 ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ.....		
3.1	Механизм формирования ртутных центров	50
3.2	Оптимизация состава полимерной композиции	57
3.3	Влияние растворителя на свойства РЗГПЭ	62
3.4	Влияние толщины полимерной пленки на свойства РЗГПЭ.....	65
3.5	Влияние вязкости раствора композиции на свойства РЗГПЭ.....	68
3.6	Выбор подложки для формирования РЗГПЭ	74
3.7	Влияние рН на формирование РЗГПЭ	85
3.8	Электрохимические характеристики меди, свинца и кадмия	88
3.9	Исследование сорбционных свойств полимерного композитного электрода.....	92
3.10	Апробация РЗГПЭ при определении тяжелых металлов в природных объектах	95

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ РТУТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА	100
4.1 Влияние состава композитного полимерного раствора и условий формирования на свойства РГЭ	100
4.2 Вольтамперометрическое определение селена с использованием электродов на основе водорастворимых композитов	105
ВЫВОДЫ	111
ЛИТЕРАТУРА	112
ПРИЛОЖЕНИЕ	129

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ААС–	Атомно-абсорбционная спектрометрия
ВА–	Вольтамперометрия
ИВА–	Инверсионная вольтамперометрия
ПЭ–	Полимерный электролит
СУЭ–	Стеклоуглеродный электрод
ГЭ–	Графитовый электрод
ПЭГ	Полиэтиленгликоль
РГЭ–	Ртутно-графитовый электрод
РПЭ –	Ртутный пленочный электрод
УФО–	Ультрафиолетовое облучение
ТФАНg	Трифторацетат ртути (II)
ММА	Метилловый эфир метакриловой кислоты (метакрилат)
МАК	Метакриловая кислота
АС –	Аналитический сигнал
ГСО–	Государственный стандартный образец
Еэ –	Потенциал электролиза, В
Еп–	Потенциал пика, В
tэ –	Время электролиза, с
I –	Сила тока, мкА
С –	Концентрация, моль/дм ³ , мг/дм ³ , мг/кг
κ –	Удельная электропроводность, См/см
η–	Вязкость, мПа·с

ВВЕДЕНИЕ

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. Сдерживает применение ПЭ в аналитической практике высокая стоимость применяемых материалов и технологическая сложность 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 достижения 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 модификации электрода;
- чувствительность разработанного электрода сопоставима с ртутно-графитовым электродом (РГЭ) при одинаковой площади поверхности электрода.

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 ионопроводящих пленок на поверхности графита, полученных коагуляцией раствора полимера;
2. возможный механизм формирования системы ультромикроэлектродов на границе фаз графит-полимер;
3. оптимизированные условия и состав полимерного раствора для модификации графитового электрода ионопроводящей 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 12 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, проиллюстрирована 7 таблицами, 51 рисунками.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Ртутьсодержащие электроды в вольтамперометрическом анализе

Развитие метода вольтамперометрии непрерывно связано с ртутными электродами. С момента разработки Я. Гейровским метода полярографии в 1922 г. до наших дней ртутные электродные системы, меняя форму и исполнение, остаются основным типом электродов для определения самого широкого круга элементов, а также ряда органических веществ.

Основные требования, предъявляемыми к электродному материалу в вольтамперометрии, можно сформулировать следующим образом: материал электрода должен быть устойчив к воздействию кислорода и различных индифферентных электролитов, конструкция электрода должна обеспечивать непрерывное или периодическое обновление рабочей поверхности и приэлектродного слоя электрода. Кроме того, при выборе материала электрода большое значение имеет величина перенапряжения на нем, так как электрохимические реакции выделения водорода и кислорода ограничивают отрицательную и положительную области потенциалов, в которых возможны вольтамперометрические исследования [1].

Идеальным электродным материалом, удовлетворяющим представленным выше требованиям, является ртуть. Высокое перенапряжение выделения водорода позволяет определять металлы, дающие волны восстановления при значительно отрицательных потенциалах. В нейтральных растворах рабочая область потенциалов находится в интервале от -2,5 до + 0,2 В [2, 3].

В качестве индикаторных ртутных электродов в методе ИВА используют стационарный ртутный электрод в виде капли и пленочные электроды. В стационарном ртутном капельном электроде ртутная капля либо выдавливается из капилляра и стабилизируется у его устья, либо механически “подвешивается” или осаждается электролитически на

небольшом контакте из инертного материала (серебра, платины, золота). Вся поверхность контакта должна быть покрыта ртутью, а материал контакта должен иметь минимальную растворимость в ртути. В обзорных статьях [4, 5] подробно описаны методы получения и области применения капельных ртутных электродов. В настоящее время капельные электроды используются для анализа ряда органических соединений, в частности для определения фенольных антиоксидантов на основе кунжутного масла [6], гербицида имазапира [7], производных циклогексановой кислоты [8]. Широкое применение ртутные электроды со стационарной висючей каплей нашли в адсорбционном концентрировании. Введение различных комплексообразователей позволяет определять широкий круг металлов и органических веществ, в обзорной статье [9] систематизированы результаты исследований в этой области. Капельные ртутные электроды используются в качестве основы для формирования сенсорных электродов. Так в работе [10] исследованы молекулярно-импринтированные полимерные электроды для анализа креатина дифференциально-импульсной катодной ИВА. Синтезированный молекулярно-импринтированный полимер (сополимер р-аминобензойной кислоты с 1,2 дихлорэтаном) наносили на поверхность ртутной капли электролизом при потенциале $-0,01$ В.

Наибольшее распространение в вольтамперометрической практике получили ртутные пленочные электроды. При формировании ртутных пленочных систем важен выбор материала подложки для получения на ней плоской ртутной пленки, сферы, полусферы, а также микросфер и микрокапель. Используемые материалы можно условно разделить на токопроводящие подложки образующие с ртутью химические соединения (амальгамы) и инертные подложки.

В первом случае используют такие материалы как: серебро, платину, золото, никель, свинец, молибден, нержавеющие стали [5]. Положительным свойством амальгамированных твердых электродов является более высокая чувствительность (на 1–2 порядка) по сравнению с электродом со

стационарной каплей вследствие более высокого отношения поверхности к объему, кроме того, увеличивается разрешающая способность пиков, так как диффузия металла в фазе электрода весьма ограничена, и пики растворения получаются значительно более узкими.

Во втором случае используют электроды из углеродных материалов (ртутно-графитовые электроды (РГЭ)).

Микрокапли (пленку) ртути наносят заранее (*ex situ*) или непосредственно при анализе (*in situ*) [11]. Формирования РГЭ *ex situ* позволяет получить электрод по свойствам близкий к тонкопленочным ртутным электродам, и отличается от последних только удобством формирования поверхности и лучшей воспроизводимостью [12]. Преимущество данного типа электрода проявляется при анализе многокомпонентных систем, содержащих элементы способные взаимодействовать в стадии совместного электроосаждения с образованием прочных интерметаллидов (например, в случае систем Zn–Cu, Cd–Cu, Sn–Cu, In–Cu) или химических соединений (Sb–Se, Te–Cd) [11].

При формировании РГЭ *in situ* количество выделяемой ртути можно поддерживать на таком уровне, что за единичный анодный цикл удается полностью удалить ртуть с поверхности электрода. В данных условиях возникает РГЭ с обновляющейся от измерения к измерению ртутной поверхностью. Для такого электрода характерна малая чувствительность к влиянию поверхностно-активных веществ, а также узкая область потенциалов электрорастворения ртути. Модифицированные *in situ* графитсодержащие электроды в настоящее время так же активно исследуются и находят применение для анализа многокомпонентных систем. Отмечено, что при стабилизации микрокапельного покрытия на тонких ртутных пленках возможно одновременное определение Mn, Zn, Cd, Pb, Cu [13]; Cu, Bi, Sb, Cd, Pb [14].

В качестве основы для формирования пленки (микрокапель) ртути используют самые различные углеродсодержащие материалы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Модифицированные ртутью графитсодержащие электроды в вольтамперометрии

Индикаторный электрод	Метод модификации	Определяемые ионы и регистрируемая концентрация	Фоновый электролит	Объект анализа	Литература
1	2	3	4	5	6
Импрегнированный графитовый электрод (ИГЭ)	<i>ex situ</i>	Cu – $6,3 \cdot 10^{-9}$ моль/дм ³ Pb – $4,8 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³ Cd – $8,9 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³	0,5 М NaCl (pH 3,0)	Природные воды	15
ИГЭ	<i>ex situ</i>	Tl – $1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/дм ³	0,05 М ЭДТА (pH 4.4)	Вода	16
ИГЭ	<i>in situ</i>	Pt – $1,3 \cdot 10^{-7}$ моль/дм ³	1 М HCl	Биологические объекты	17
ИГЭ	<i>in situ</i>	Se – $2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм ³	0,1 М HCl + 10^{-5} М Cu (II)	Пищевые продукты	18
Стеклоуглеродный электрод (СУЭ)	<i>in situ</i>	Ni – $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³	H ₃ PO ₄ + NaCl + Na ₂ SO ₄ (pH 4,5)	Электрохимические покрытия	19
СУЭ	<i>in situ</i>	Pb – 10^{-9} моль/дм ³ ; Cd – $4,5 \cdot 10^{-12}$ моль/дм ³	0,01 М аммиачный буфер (pH 5,6)	Природная вода	20
СУЭ	<i>in situ</i>	Cd, Pb, Cu – 10^{-9} моль/дм ³	0,1 М KNO ₃ + 0,03 М HNO ₃	Вода	21
СУЭ	<i>in situ</i>	Cu – $2 \cdot 10^{-10}$, Pb – $1 \cdot 10^{-10}$, Cd – $7 \cdot 10^{-11}$, Zn – $6 \cdot 10^{-10}$ моль/дм ³	0,1 М ацетат Na	Речной ил	22
СУЭ	<i>ex situ</i>	Tl – $1,0 \cdot 10^{-9}$ моль/дм ³	Щелочной раствор ЭДТА + аскорбиновая кислота	Почва	23
СУЭ	<i>ex situ</i>	Cu – $2 \cdot 10^{-10}$; Pb – $6 \cdot 10^{-11}$ моль/дм ³	0,01 М ацетат аммония + HCl + $1,2 \cdot 10^{-4}$ М NaSCN	Морская вода	24
СУЭ	<i>ex situ</i>	Pb, Cu, Cd – 10^{-9} моль/дм ³	0,1 М KNO ₃ + $2,0 \cdot 10^{-3}$ М HNO ₃	Сточные воды	25

1	2	3	4	5	6
СУЭ	<i>ex situ</i>	Cu – $9,7 \cdot 10^{-9}$, Pb – $1,6 \cdot 10^{-8}$, Cd – $8,6 \cdot 10^{-9}$, Zn – $8,0 \cdot 10^{-9}$ моль/дм ³	0,01 М LiCl	Горючее	26
СУЭ	<i>in situ</i>	Mo – $5,0 \cdot 10^{-9}$ моль/дм ³	0,2 М ацетат Na+10 ⁻³ оксин	Биологические объекты	27
СУЭ	<i>ex situ</i>	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine – 0,12 мг/дм ³	0,1 М ацетатный буфер (pH 4,5)	Почвы	28
СУЭ	<i>ex situ</i>	Chlorhexidine – 5 мкг/кг	0,1 М LiCl (pH 12,2)	Косметическая продукция	29
СУЭ	<i>in situ</i>	Sn, Pb	-	-	30
СУЭ	<i>ex situ</i>	Ge – 0,6 мкг/дм ³	CH ₃ COOH pH 1,7	Растительные объекты	31
Углеситалловый электрод (УСЭ)	<i>ex situ</i>	Rh – 10^{-4} моль/дм ³	0,5 М Н ₂ С ₂ О ₄	Фоновый электролит	32
УСЭ	<i>in situ</i>	Mn, Zn, Cd, Pb, Cu.	NH ₄ Cl (pH 9)	Вода	13, 50
УСЭ	<i>in situ</i>	Cu- $7 \cdot 10^{-8}$, Bi- $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм ³	NH ₄ Cl	Вода	33
УСЭ	<i>in situ</i>	Cu, Pb, Cd – 5 мкг/л, I – 2,5 мкг/дм ³	0,03–1,4 М NH ₄ Cl+HCl+0,05 М КН ₃ С ₄ О ₃ ·2Н ₂ О	Хлорид натрия	34
Пирографит (ПГ)	<i>ex situ</i>	Пурин– 10^{-9} моль/дм ³	0,5 М CuCl ₂ +0,5 М NaCl (pH=6,0)	Олигонуклеотиды	35,36
ПГ	<i>ex situ</i>	Аденозин 0,1 мкг/дм ³	Ацетат натрия (pH 5)	Биологические объекты	37
Углеродное моноволокно	<i>ex situ</i>	Tl – 10^{-10} моль/дм ³	0,0625 М NH ₄ OH + $2 \cdot 10^{-5}$ ЭДТА (pH 9,2)	Природная вода, почвы.	38

Наибольшее распространение в качестве электродного материала получил (СУЭ). Он хорошо проводит ток, имеет высокую твердость, устойчив в различных агрессивных средах, не имеет пор. Однако отмечено, что СУЭ имеет склонность к деградации модифицированной поверхности в процессе анализа, в результате чего происходит смещение потенциалов пиков определяемых элементов или появление дополнительных сигналов [39]. Поэтому СУЭ иногда используется лишь как основа для получения РГЭ с использованием других углеродсодержащих материалов, в частности, на его поверхности проводят локализацию углеродных нанотрубок с последующим электрохимическим осаждением бинарной системы Hg–Bi с целью анализа тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb) [40].

Процесс осаждение ртути на поверхность инертной подложки до сих пор вызывает ряд вопросов: возможно ли образование тонкой гомогенной ртутной пленки на углеродной поверхности, или ртуть всегда образует мелкие капли, каково распределение этих капель, и сколь велики их размеры, какова взаимосвязь микроструктуры поверхности с электрохимическими характеристиками самой ртути и определяемых элементов [41].

Проведенные исследования показывают, что электрохимическое выделение ртути на механически полированном графите требует определенного перенапряжения для зародышеобразования. Это перенапряжение тем больше, чем меньше шероховатость графита, поскольку дефекты поверхности стимулируют процессы зародышеобразования [3].

Инициировать выделение ртути на поверхности графитового электрода возможно путем предварительной модификации поверхности (электрохимически или напылением) электрода ад-атомами таллия [42], серебра [43], золота [44], при этом образуется более равномерное, устойчивое и мелкодисперсное покрытие ртути на поверхности электрода, чем на немодифицированной поверхности.

Проведение синхронизированных электрохимических и микроскопических исследований подтверждает, что ртуть практически не

образует равномерную пленку на углеродных электродах, на микрофотографиях отмечается группирование микрокапель ртути на кромках локальных микронеоднородностей. Показано, что только часть нативной поверхности электрода заполняется ртутью, размер ртутных капель определяется подготовкой и состоянием поверхности электрода. На необработанной поверхности электрода ртутные капли имеют меньший размер, чем на отшлифованном электроде [41, 45]. Распределение ртути по поверхности графитового электрода в отсутствие ионов других металлов, способных выделяться в данных условиях, зависит от концентрации ртути (II) в растворе, от потенциала электролиза и от фонового электролита. При заданном значении потенциала радиус капель с увеличением времени может возрастать до определенного критического значения. Таким образом, условия электролиза во многом определяют заполнение поверхности графита каплями ртути и размеры этих капель [46, 47]. Оптимальное значение потенциала электролиза для выделения ртути на тиоционатном фоне при pH 2,5–2,7 составляет -1,3-1,5 В. Отмечено, что при использовании данного фонового электролита повышается стабильность ртутного покрытия.

При формировании РГЭ *in situ* в исследуемый раствор обычно вводят 10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³ Hg (II). Толщина пленки для электродов, полученных *ex situ*, варьируется от 1 до 10 нм, а *in situ* от 0,1 до 1 мкм [25].

В работе [48] исследован процесс выделения ртути на поверхности СУ и платины в хлоридных фоновых электролитах. Установлено негативное воздействие хлорид-ионов на анодные токи свинца и кадмия. Отмечено увеличение анодных токов определяемых ионов в присутствии SCN⁻.

В работе [41] отмечается, что при формировании РГЭ на основе толстопленочного графитового электрода (ТГЭ) лучшая воспроизводимость АС кадмия и свинца достигнута на фоне 0,2–0,5 моль/дм³ соляной кислоты.

Проведенные исследования [13, 33, 34, 49, 50] показывают, что устойчивое ртутное покрытие достигается в процессе градиентного формирования РГЭ, в результате чего улучшаются параметры аналитических

сигналов (АС) определяемых элементов. В качестве фонового электролита исследователями был использован хлоридно-аммонийный фон ($0,03-1,4$ моль/дм³ NH_4Cl , рН 2–4 создавалось добавлением $0,1$ моль/дм³ HCl), содержащий $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ Hg (II). Параметры градиентного формирования РГЭ: $t_{\text{рег}}=5$ с, $E_{\text{рег}}=500$ мВ, $t_3=5$ с, $E_3=-850$ мВ, $t_y=5$ с, $E_y=-1,2$ (I), $-1,4$ (II), $-1,6$ (III) В, развертка напряжения от $E_{\text{н}}=E_y$ до $E_{\text{к}}=E_{\text{рег}}$, $V=300$ мВ/с. Исследовано влияние электрохимических параметров и количество разверток на АС ртути и определяемых элементов. Оптимизированные РГЭ использованы для многокомпонентного анализа определения Mn , Zn , Cd , Pb , Cu ; Cu , Bi , Sb , Cd , Pb ; Cu , Pb , Cd , I в различных водах и в минеральной соли.

Теория процессов электроокисления металлов из тонкой пленки амальгамы для анодной вольтамперометрии с линейно разверткой потенциала для обратимой реакции предложена Де Вризом и Ван Даленом [51].

Экспериментальные данные для аналитических сигналов (АС) ряда элементов (Pb , Cd , Tl), полученные на пленочных ртутных электродах [52, 53] на основе серебряной подложки, а также при использовании СУ [54] хорошо согласуются с разработанной Де Вризом и Ван Даленом теорией. Показано, что в предельном случае при концентрации ионов ртути (II), стремящейся к нулю, результаты эксперимента совпадают с выводами, полученными для твердого электрода. РГЭ после достижения граничного соотношения ртути и металла на поверхности, по-видимому, можно рассматривать как пленочный ртутный электрод с малой толщиной пленки.

На основании литературных данных, посвященных исследованию РГЭ, можно указать на его основные преимущества перед другими типами ртутных электродов:

- 1) воспроизводимость аналитических сигналов при работе с РГЭ выше, чем при работе со стационарными ртутными электродами, что обусловлено высокой воспроизводимостью рабочей ртутной поверхности;

2) РГЭ в большинстве случаев позволяет устранить основной источник систематической погрешности метода ИВ с графитовыми электродами – образование твердых растворов, интерметаллических и химических соединений между выделяющимися на электроде компонентами;

3) РГЭ позволяют варьировать в широких пределах количество ртути на электроде;

4) применение РГЭ исключает работу с металлической ртутью и отличается простотой формирования ртутной поверхности;

5) большая чувствительность по сравнению с пленочными электродами и ртутной каплей, обусловленная тем, что все восстановленные в процессе электролиза ионы металлов находятся на поверхности электрода, без перехода в объем ртути.

Недостатком РГЭ при использовании в режиме «обновляющейся» поверхности является возможность образования малорастворимых пленок на электродной поверхности при длительной эксплуатации, что приводит к последующему искажению поляризационных кривых.

1.2. Полимерные электролиты и электроды на их основе в электрохимическом анализе

1.2.1. Структура, свойства и типы полимерных электролитов

Чаще всего понятие “электролит” относят к жидким растворам и расплавам веществ, хотя давно известны многие твердые вещества, обладающие ионной проводимостью, в том числе имеющие полимерную структуру. С точки зрения компонентного состава полимерные электролиты можно разделить на две группы: электролиты, содержащие низкомолекулярный растворитель, и электролиты, не содержащие низкомолекулярного растворителя (твердые полимерные электролиты) [55]. В первой группе различают микропористые, гелевые и пластифицированные

электролиты. Твердыми полимерными электролитами (ТПЭ) называют вещества, имеющие полимерное строение, причем в состав вещества входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость [56]. Твердые полимерные электролиты имеют существенные отличия от полиэлектролитов и гелеэлектролитов. В полиэлектролитах положительно или отрицательно заряженные группы связаны с полимерной цепью, в то время как противоионы, сольватированные растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью, свободно мигрируют внутри матрицы, образованной полимерными цепями. Гель-электролиты – это смешанные системы (полимер–соль–растворитель), в которой полимер играет роль загустителя (матрицы) для низкомолекулярного растворителя, являющегося средой, в которой осуществляется ионный перенос [57]. Чаще всего гелевые полимерные электролиты – пространственная сетка, образованная макромолекулами или их агрегатами, в котором распределен раствор соли в дипольном апротонном растворителе. Эти электролитные системы имеют высокую ионную проводимость (до 10^{-3} – 10^{-4} См/см) и, в ряде случаев, довольно хорошие механические свойства [55]. Микропористые полимерные электролиты представляют собой пористый полимерный сепаратор, пропитанный раствором соли в дипольном апротонном растворителе. Они характеризуются наиболее высокими значениями общей ионной проводимости, приближающимися к характеристикам жидких неводных электролитов, и хорошими механическими свойствами. В пластифицированных электролитах содержание растворителя значительно ниже, чем в гелевых системах, соответственно очень низка проводимость данного типа электролитов.

Существенным недостатком полимерных электролитов, содержащих низкомолекулярный растворитель, за исключением микропористых, является возможная термодинамическая нестабильность фазового состава. Кроме

того, общий недостаток полимерных электролитов связан с возможностью испарения низкомолекулярного растворителя при хранении и эксплуатации. ТПЭ, не содержащие низкомолекулярных жидкостей, наиболее инертны по отношению к материалам электрода, не изменяют компонентный состав со временем. Однако, твердые полимерные электролиты, как правило, не обладают высокими транспортными характеристиками [58].

Наиболее известные и широко применяемые представители ТПЭ “Nafion” (Нафион) (в России выпускаются под названием МФ-4СК) и поли(винилпиридин) (ПВП).

Нафион представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами. Ионная проводимость этого ТПЭ обусловлена движением катионов, поэтому подобные электролиты получили название катионных или катионообменных [59]. ПВП состоит из углеводородных цепей, имеющих функциональные пиридиновые группы, способные электростатически или координационно связывать анионы [56].

Большое количество работ в области полиэлектролитов последние два десятилетия посвящено изучению полиэтиленоксида (ПЭО). Данные ТПЭ впервые применены в качестве литиевых источников тока. В то же время главным недостатком ПЭО являются очень низкие значения ионной проводимости в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-4} См/см при температурах от 40 до 100 °С [60]. В работе [61] проведено комплексное изучение транспортных характеристик композитных ТПЭ на основе ПЭО. ПЭО – полимер с кристаллической структурой, склонной к образованию кристаллических комплексов с растворенными в них солями. Высокую ионную проводимость обеспечивает аморфная часть полимерного электролита, поэтому основным подходом к повышению электропроводности является модифицирование структуры полимера с целью подавления кристаллизации. Для этого используют: введение добавок второго некристаллизующегося полимера;

добавление инертных к электролиту неорганических соединений (например, Al_2O_3); сшивание полимерной матрицы в трехмерную сетку.

Большое внимание уделяется синтезу полиэлектролитов, базирующихся на различных полиариленах, характеризующихся прекрасными термическими и механическими свойствами [62, 63].

В последние годы, значительный прогресс достигнут в создании сульфированных полифениленоксидов. В частности получены и сульфированные полифенилоксиды с тетрафенилметановыми группами. Полученные полимеры обладали молекулярной массой 15000–33000, хорошо растворялись в обычных органических растворителях – ДМСО, ДМАА, ДМФА – и образовывали прочные пленки. Сульфированные полифенилоксиды, содержащие нитрильные группы, были получены на основе 2,6-дифторбензонитрила, 2,5-дигидроксибензолсульфоната калия и незамещенных бис-фенолов. Мембраны на основе этих полимеров превосходили Нафион по механическим характеристикам, а их протонная проводимость достигала 0,1 См/см, т.е. была сопоставима с верхним пределом проводимости Нафиона [64].

Несмотря на многообразие существующих ионообменных мембран, актуальным остается улучшение их физико-химических свойств для решения определенного круга задач. Так, при разделении смесей весьма желательна высокая селективность процессов переноса, в топливных элементах желательно применять мембрану, обладающую высокой проводимостью при различной влажности, низкой газопроницаемостью и высокой термической стабильностью [65]. В связи с этим в последние несколько лет проводятся исследования в области синтеза гибридных материалов на основе полимерных мембран содержащих неорганические наночастицы. Один из наиболее очевидных путей улучшения транспортных свойств мембран – их модификация, за счет которой можно варьировать свойства сравнительно небольшого количества серийно выпускаемых полимерных электролитов.

1.2.2 Модификация ионопроводящих электролитов

Модификация поверхности ионопроводящих электролитов.

Первым препятствием, которое необходимо преодолеть ионам, чтобы пройти через мембрану, является ее поверхность, играющая важную роль в транспортных процессах [66]. Наиболее перспективным представляются подходы, связанные с модификацией поверхности ТПЭ дополнительным компонентом, придающим им специфические свойства. Так, при использовании тонкого слоя хитозана для модификации коммерческих катионообменников, заметно повышается их селективность, одновременно значительно понижаются числа переноса катионов металлов в бинарных системах, что может быть связано со стерическими и электростатическими препятствиями [67]. Модификация поверхности катионообменных мембран различными аминами приводит к повышению проводимости мембран и к улучшению их проницаемости к однозарядным катионам [68]. Поверхность гетерогенных катионообменных мембран МК–40 может быть активирована путем нанесения тонкого слоя гомогенных мембран МФ–4СК без допантов или с неорганическими допантами. Транспортные свойства таких мембран значительно улучшаются и приближаются к свойствам значительно более дорогих мембран МФ–4СК.

Модификация полиэлектролитов наночастицами оксидов и солей.

В большинстве случаев модифицирующие присадки вводят в объем полимерных композитов. Существенный прогресс в этой области обусловлен, в первую очередь, их применением в качестве топливных элементах. Частицы неорганических веществ, диспергированные в полимерной матрице, могут быть представлены как веществами, способными генерировать подвижные ионы при диссоциации, так и инертными соединениями. Наиболее часто в качестве последних используют оксиды поливалентных элементов (кремния, алюминия, циркония) [69–71].

В работе [72] проведено модифицирование Нафиона оксидом кремния посредством обработки мембраны в H^+ форме раствором тетралкоксисилана с последующим гидролизом. Показано, что протонная проводимость возрастает с увеличением диоксида кремния до 10–12 % и снижается при дальнейшем увеличении количества добавки.

Неорганические наночастицы могут внедряться в материалы при формировании полимерных пленок из растворов, содержащих нанодисперсные присадки, или при синтезе наночастиц непосредственно в полимерной матрице. Первый способ представляется более простым и привлекательным, но он не всегда дает хорошие результаты, поскольку нанодисперсные частицы весьма склонны к формированию агрегатов, которые иногда нелегко разрушить в растворе. Это существенно снижает эффективность допирования, а, в ряде случаев, приводит к потере механической прочности, росту макропористости и газопроницаемости мембраны.

Весьма привлекательной представляется стабилизация наночастиц различными поверхностно-активными веществами. Широкие возможности второго способа определяются тем, что мембраны представляют собой уникальную матрицу для синтеза наночастиц. Функциональные группировки в их порах могут сорбировать один из исходных реагентов, например, катионы поливалентных элементов или молекулы металлоорганических соединений. Затем можно осуществлять синтез в тех же порах, если подвести к ним другие реагенты или воздействовать на полимерную матрицу физическим способом. При этом сами поры выполняют функцию нанореакторов, ограничивая реакционный объем и размер образующихся частиц. Кроме того, стенки полимерной матрицы изолируют сформированные частицы друг от друга и снижают поверхностное напряжение, обеспечивая термодинамическую стабильность наночастиц.

Модификация объема полиэлектролитов наночастицами металлов и органических веществ. Данные материалы применяют для синтеза

наночастиц с различными свойствами [73], в катализе, электрокатализе и для осуществления окислительно-восстановительной сорбции, в качестве промежуточного проводящего слоя в ионоселективных электродах, для получения устойчивого потенциометрического сигнала. Гибридные материалы, содержащие наночастицы металла, обычно получают путем введения катиона металла в полимерную матрицу с последующим восстановлением ионов до металла.

Увеличение количества вводимого металла может обеспечить протекание электронной проводимости в полимерных мембранах. В работе [74] показано, что при содержании меди в полимерной мембране МК-40 8,2 мг-экв/дм³ наблюдается перколяционное изменение электронной проводимости. Эффект перколяции электронной проводимости объединением частиц металла в сетку, что придает ионопроводящей мембране электропроводящие свойства. Согласно результатам электронной микроскопии, на поверхности мембраны частицы металла находятся в нанодисперсном состоянии.

1.2.3 Акриловые полимеры и ПЭ на их основе

Сополимеры метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) представляют собой обширный класс высокомолекулярных соединений, используемых в различных областях техники, сельского хозяйства, медицины и т.д. Они характеризуются доступностью исходного сырья, прозрачностью, атмосферостойкостью, топливо и маслостойкостью и обладают хорошими физико-химическими показателями [75].

Сополимеры метакриловых кислот и эфиров получают различными способами. Традиционным способом является радикальная полимеризация в блоке. С целью управления синтезом соответствующих сополимеров необходимо учитывать такие факторы как состояние функциональных групп в молекулах мономеров и растущих звеньев цепи (ионные пары, ассоциаты,

свободные ионы), природу растворителя, значение рН среды, ионную силу раствора, природу и концентрацию низкомолекулярной неполимеризующейся соли, вязкость исходного мономерного раствора и реакционной массы [76].

Процесс радикальной сополимеризации в блоке проводят с использованием инициаторов различного типа (динитрилизобисизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила) в том случае, когда образующиеся полимеры растворяются в собственных мономерях. Сополимеры метакриловых кислот, при наличии более 40 % непредельной кислоты, практически нерастворимы в собственных мономерях, что приводит к взрыву реакционной массы вследствие оклюзии образующихся радикалов и ускорения процесса полимеризации [77].

Для получения акриловых полимеров применяют также способ полимеризации в среде органического растворителя, в эмульсии, в случае синтеза водорастворимого полимера возможна полимеризация в водном растворе. Способ полимеризации в растворе имеет ряд преимуществ с точки зрения простоты управления процессом. Растворитель существенно влияет на скорость процесса полимеризации и молекулярную массу синтезируемого полимера: чем меньше концентрация мономера в реакционной системе, тем меньше скорость процесса и молекулярная масса полимера. Активное влияние на процесс полимеризации оказывает и природа растворителя [78].

Акриловые полиэлектролиты широко применяются в промышленности. Область применения определяется свойствами, характерными для полиэлектролитов: способностью эффективно взаимодействовать с заряженными частицами, полимерами в растворах и поверхностями, способностью абсорбироваться на незаряженных частицах, сообщая им заряд, устойчивостью к химическому и биологическому воздействию [79]. Акриловые кислоты и сополимеры на их основе – одни из наиболее часто используемых полиэлектролитов для иммобилизации различных металлов и соединений. Они легко доступны, привлекательны относительной простотой

синтеза, как правило, протекающего в одну или две стадии, легкостью идентификации состава и структуры реакционных центров, высокой степенью однородности функциональных групп и т.п. [80].

Акрилатсодержащие полиэлектролиты используются в качестве химических источников тока [81]. Для улучшения транспортных характеристик ПЭ на основе акрилатов большинство исследователей вводят соли лития. В работах Appetecchi с соавторами [82] подробно рассмотрена электрохимическая стабильность, проводимость полиэлектролитов на основе метилметакрилата.

Реологические и электрохимические свойства ПММА-LiClO₄/PC мембраны были получены Bohnke и др [83–85]. Ими установлены зависимости между вязкостью полимерного композита после добавления ПММА в раствор LiClO₄/PC и электропроводностью. Оптимальные по физическим и химическим свойствам мембраны обладали электрической проводимостью в диапазоне $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ См/см. При относительно низких концентрациях ПММА (до 20 %) авторы считают, что жидкий электролит заключен в порах полимерной матрицы. Установлено значительное уменьшение электропроводности вследствие взаимодействия между цепями полимера и PC, а так же сшивание цепей ионами Li⁺ при увеличении концентрации ПММА до 45 %. Позднее [86], впервые было отмечено аномальное увеличение электропроводности раствора литийсодержащего геля ПММА в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (диэтил карбонат) по сравнению с чистым растворителем. Авторы объясняют это ролью полимера в процессе диссоциации малодиссоциирующей в данном растворителе LiCF₃SO₃, что в целом нивелирует уменьшение подвижности ионов лития вследствие увеличения вязкости системы.

На основе акриловых полимеров проводят изучения продуктов взаимодействия полиакриловых полимеров с поверхностно активными веществами (ПАВ). Интерес к продуктам такого взаимодействия обусловлен удобством использования для моделирования процессов самосборки и

самонастройки сложных полимер-коллоидных систем [87]. В работе [88] проводили изучение трехкомпонентных сополимеров, полученных из эмульсий: бутилакрилат-стирол-МАК с внедренными АПАВ, гидрофобный анионный полимер; бутилацетат-бутилметакрилат-МАК с внедренными в полимер анионными ПАВ, гидрофильный анионный полимер; бутилацетат-ММА-МАК с внедренными катионными ПАВ, катионный полимер; акриловая кислота-стирол-МАК (неводный сополимер). Синтезированные мембраны обладали хорошей химической устойчивостью к концентрированным растворам щелочей, азотной, серной и соляной кислот, прозрачны в оптическом диапазоне длин волн. Установлено, что оптимальное содержание влаги в водном электролите – 18 %, а наиболее перспективным для применения в качестве мембран для внедрения наночастиц, а также в качестве топливных элементов являются сополимеры акрилатов катионного характера.

В работе [89] показана возможность использования макропористых материалов на основе нового реакционноспособного сополимера

2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата для создания биоаналитических панелей (микробиочипов). Макропористые полимерные образцы синтезировали методом свободнорадикальной фотоинициируемой полимеризации. В качестве порообразователи были использованы гидрофобные спирты – циклогексанол и додеканол, а также полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M = 200, 400$ и 600 . Модификация полимерных материалов мышинным иммуноглобулином G проводилась ковалентной иммобилизацией.

Полиэлектролиты на основе метилметакрилата и акриловой кислоты широко применяют в фармацевтике, наиболее известной маркой данных ПЭ является Carbowater. Особенностью данного полимера является потеря растворимости при наличии небольшого числа ковалентных мостичных связей между макромолекулами и способность очень сильно набухать в среде растворителя. В частности, рассмотрено применение

интерполиэлектролитного комплекса (продукт взаимодействия химически комплементарных противоположно заряженных макромолекул) на основе Carbomer 940 и линейного поликатионного сополимера Eudragit типа E для получения желудочнорастворимых покрытий [90, 91].

1.2.4 Методы иммобилизации полимерных пленок на поверхности электродной подложки

Модификация полимерными пленками может быть достигнута разными способами, которые должны обеспечивать прочную связь электроактивного соединения с поверхностью и осуществление обмена электронами между подложкой и субстратом в объеме раствора или на поверхности электрода с высокой скоростью. Необходимым требованием при модификации ПЭ является создание высокой концентрации активных центров на поверхности подложки для получения больших величин токов [92]. Пленки из ионообменных полимеров обычно «привязывают» к подложке химическим путем и за счет адсорбционного взаимодействия. Пленки проводящих полимеров синтезируют на поверхности твердой подложки как химическими, так и электрохимическими методами. Важным фактором, определяющим прочность и адгезию пленки, является растворимость полимера. Основные используемые приемы это: метод погружения, метод «капельного испарения», окислительное или восстановительное осаждение и метод электрохимической полимеризации

Метод погружения основан на выдерживании электрода-подложки в растворе полимера в течение определенного времени, за которое происходят адсорбция молекул и формирование пленки на поверхности. Благодаря хемосорбции и низкой растворимости образующихся покрытий в используемом растворе пленки, полученные данным методом, удерживаются на поверхности электрода. Данный способ используется для получения пленок Нафiona. Электрод несколько раз погружают в разбавленный раствор

Нафтона (2,5 % масс.) в этиловом спирте, после чего высушивают при 95 °С на воздухе [93]. Формирование покрытия может происходить и за счет протекания химических реакций типа поликонденсации. В работе [94] это продемонстрировано на примере формирования полимерных слоев на окисленных поверхностях с помощью органосиланов X_3SiR ($X=Cl, OCH_3$ и т.п., R-заместитель, содержащий ту или иную функциональную группу).

Метод капельного испарения используют для модификации электродов с малыми площадями поверхности. Капельное нанесение нескольких микролитров раствора полимера заданной концентрации с последующим испарением растворителя позволяет получить пленку, хорошо воспроизводимую по количеству полимера и его составу. Структурная однородность пленки в большой мере зависит от процедуры испарения: последнее должно происходить достаточно медленно. Состав исходной пленки (в том числе и функциональные группы) может быть изменен при ее обработке соответствующим реагентом тем же методом «капельного испарения». Так, для повышения устойчивости пленки полиэтиленimina в кислых растворах, ее обрабатывают раствором дибромбутана в изопропиловом спирте, что приводит к сшиванию полимера и снижению его растворимости с небольшими значениями pH [95]. Получив полимерную пленку методом капельного испарения на поверхности электрода, возможна ее модификация с использованием метода погружения. Особенно часто такой прием используют для формирования биосенсоров, в которых ферменты и антитела, использующиеся в качестве датчиков не способны выдерживать повышенную температуру или воздействие разных реагентов для закрепления в полимерной матрице. Такой подход применен для ковалентной прививки большой группы антител и нуклеиновых кислот к полимерной пленке, на основе акрилового сополимера, осажденной на поверхности золотого электрода [96].

Метод окислительно-восстановительного осаждения основан на том, что растворимость некоторых соединений в окисленной и

восстановленной формах существенно различается. Установлено, например, что виологены, содержащие в алкильном заместителе более четырех атомов углерода, а также ряд полимерных виологенов при химическом или электрохимическом восстановлении образуют стабильные пленки катион-радикалов. Тот же принцип был реализован и при осаждении поливинилферроценовых пленок [95]. Также пленку из поливинилпиридина (ПВП) на поверхности электрода можно получить из раствора, содержащего полимер, путем потенциостатического электроосаждения или циклирования потенциала в катодную или анодную области потенциала [97].

Метод электрохимической полимеризации наиболее широко применяется для получения пленок проводящих полимеров. Синтез полимерных пленок методом электрохимической полимеризации имеет ряд преимуществ перед методом химической полимеризации. Во-первых, пленки формируются непосредственно на поверхности электрода, причем продукт реакции – электроактивная пленка – обладает высокой электропроводимостью. Во-вторых, при электросинтезе обеспечиваются хороший выход по току и строгая стехиометрия процесса, поэтому можно получать пленку нужной массы и толщины. В-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. [95].

Пленки могут быть синтезированы в различных режимах: потенциостатическом, гальваностатическом, потенциодинамическом и импульсном. Эти режимы были использованы при синтезе электропроводящих пленок полианилина и полипиррола [98, 99].

К недостаткам электрохимической полимеризации следует отнести отсутствие стабильности циклических вольтамперограмм пленок в широкой области потенциалов. Расширение области развертки потенциала в катодную и анодную области приводит как к уменьшению площади пика допирования полимера на вольтамперограмме, так и к необратимым изменениям некоторых характеристик полимера, например, электропроводности [95].

Улучшить неудовлетворительные механические характеристики проводящих пленок полимеров можно путем создания композитных материалов, включающих, наряду с электропроводящими полимерами, непроводящие или ионопроводящие полимеры. Над созданием таких композитных материалов работают многие исследователи [100, 101]. Необходимо иметь в виду, что во многих случаях при образовании композита происходит не просто «суммирование» свойств составных частей композита, но и появление у него новых качеств. Иллюстрацией сказанному могут служить результаты, полученные с помощью электрохимических методов при изучении процессов формирования композитных пленок полианилина на платине и стеклоуглероде. Деграция такой композитной пленки происходит медленнее, поэтому с электрода удаляется существенно меньше фрагментов полианилина. Это может быть обусловлено сложной и разветвленной структурой полианилина, сформированного в пористой матрице Нафiona [95, 102].

1.2.5 Электрохимические процессы на границах раздела фаз раствор/ионопроводящий полимер/инертный электрод

Процессы окисления-восстановления металлов и их ионов на ГЭ, СУЭ и металлических электродах сопровождаются, как правило, образованием интерметаллических соединений или твердых растворов. В полимерных электролитах процессы разряда–ионизации могут сопровождаться образованием малодиссоциированных или комплексных соединений с материалом электрода, в результате чего возможно значительное изменение кинетических характеристик процесса и его обратимости, что будет определять изменение потенциалов анодных и катодных пиков [103].

Селективность ионообменных мембран по отношению к различным металлам, в первую очередь, обусловлена явлениями комплексообразования активных групп полимера с ионами электролита и электродными

материалами. В интенсивных режимах переноса учитывают дисперсный характер среды (например, наличие локализованных зарядов) и неравновесность процесса диффузии. Скорость и селективность ионного транспорта в полимерных электролитах (в зависимости от степени гидрофильности полимера и условий протекания электрохимической реакции) могут быть описаны моделями диффузии Фика или однозарядного транспорта. Получить представление о механизме процессов диффузии в твердом полимерном электролите и об электрохимических стадиях можно на основании изучения распределения зарядов в полимерной матрице и ее порах (промежутки между полимерными цепями). При этом принимают во внимание движение полимерных цепей (изменение конформации макромолекул) при изменении скачка потенциала на межфазной границе и в ходе электрохимических превращений [104, 105].

В настоящее время предложены два возможных механизма диффузии ионов в полимерных пленках под действием потенциала: диффузия по сквозным порам в пленке полимера и диффузия на основе рыхлого квазикристалла, протекающая в два этапа через образование комплекса с функциональными группами полимера с последующим эстафетным переносом заряда [106].

1.3. Электродные системы, модифицированные полимерными электролитами, в электрохимическом анализе

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) широко применяют для электрохимического определения металлов и неорганических и органических соединений. Понятие ХМЭ относится к любому электроду, поверхность которого обработана таким образом (химическим или физическим способом), что характер электрохимического отклика меняется. Электроды модифицируют различными способами, один из способов получения ХМЭ состоит в включении модификатора в полимерную пленку,

осажденную на поверхности электрода. Преимуществами полимерных пленок являются химическая и физическая устойчивость, хорошая проводимость, простота изготовления и возможность многократного применения. Толстые полимерные пленки могут содержать от 10 до 1000 слоев электроактивных центров [107]. Среди полимеров, используемых в электрохимических системах, можно выделить три основные группы: электропроводящие (с электронной проводимостью), ионообменные (ионная, но без электронной проводимости) и редокс-полимеры.

В структуре электропроводящих органических полимеров есть сопряженные связи между электроактивными группами, поэтому в определенной области потенциалов наблюдается высокая электронная проводимость пленки. Электропроводящие полимеры, такие как полипиррол, полианилин, политеофен и полиацетилен, можно рассматривать как ионообменники, так как редокс-процесс в полимере обычно сопровождается включением ионов в полимерную матрицу [108]. Возникновение электронной проводимости возможно так же в ионопроводящих полимерах допированных металлами. Электронная проводимость таких композитов, отвечающая за их электрохимическую и электрокаталитическую активность, обеспечивается наличием электрического контакта между частицами металла. Электрический контакт в электропроводящих полимерных матрицах реализуется за счет наличия сопряженных связей и делокализованных электронов, а в матрицах, не обладающих способностью к переносу электронов, возникновение электронной проводимости зависит от расстояния между частицами металла и является функцией количества внедренного металла [109]. Редокс-полимеры применяют в электрокатализе и в аналитической практике, вводя в ионопроводящие полимеры функциональные редокс-группы. Последние действуют как медиатор, поэтому система подложка-полимер способна ускорять тот или иной электродный процесс [110].

Использование полимерных материалов, в качестве электролитов и электродных материалов, позволяет улучшить аналитические сигналы, а также дает возможность определения ряда новых соединений. Полимерные плёнки позволяют реализовать такие реакции и процессы, как ионный обмен, мембранное разделение, осаждение, координация, кислотно-основные и редокс-равновесия. Мембранное разделение с успехом применяется с использованием полиэлектролитов, таких как нафион и ацетат целлюлозы в качестве барьера для определенных видов анионов, в частности для контроля катехоламинов [111] и оксида азота (NO) в биологических системах [112, 113]. В работе [114] проведено сравнительное исследование разных типов электродов для NO, в качестве подложки использовались платина и стеклоуглерод, модификацию поверхности проводили с использованием ацетата целлюлозы, Нафиона и других коммерческих мембран. Наиболее высокая чувствительность и избирательность сигнала была зафиксирована на платиновом электроде, модифицированном ацетатом целлюлозы и 4, 4-полидигидроксибензофеноном, соответственно 20 и 40 нмоль/дм³. Основным аспектам синтеза, модификации, исследования структуры и свойств различных типов полимерных ионообменных мембран посвящена обзорная статья [115].

Полимерные электролиты, содержащие неорганические соли, являются основными материалами для изготовления датчиков влажности. Данные системы основаны на регистрировании изменения проводимости полимерных электролитов в зависимости от влажности окружающей среды. Так, например, описано применение гидрофобного поливинилацетата, в порах которого диспергирован хлорида лития в поливиниловом спирте и LiClO₄ в ПЭГ [116]. Установлено, что ПЭГ, допированный оксидами щелочных металлов, обеспечивает приемлемое сопротивление и низкую энергию для электрической проводимости. Сорбция молекул воды увеличивает свободный объем, что приводит к прыжковой миграции небольших катионов [117]. Исследованы датчики на основе сульфированного

полистирола, нейтрализованного гидроксидом натрия. Данный полимер наносили на золотой электрод и обрабатывали водопроницаемыми и электрохимически не активными кремнийорганическими смолами для защиты ионопроводящего полимера от растворения в воде. Датчики работают с переменным напряжением. Подобрана экспериментально оптимальная частота сигнала для уменьшения влияния побочных электродных процессов и устранения индуктивных эффектов в мембране [118].

Активно используются полимерные электролиты также в качестве основы для формирования оптических и потенциометрических сенсоров. В работе [119] описано применение ионофоров на основе сополимеров полиметилметакрилата с ковалентно связанным Al (III) – тетрафенилпорфирином в качестве оптического и потенциометрического сенсора. Проведено исследование влияния оксида серы (IV) на электронные спектры поглощения пленок функциональных сополимеров акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиролсульфонатами катионов трифенилметановых красителей (фуксин, кристаллический фиолетовый и бриллиантовый зеленый). Установлено, что лучшим материалом, с точки зрения чувствительности, времени срабатывания и временной стабильности сенсорных характеристик, является сополимер, модифицированный бриллиантовым зеленым в количестве 0,1 %. Расчетный предел обнаружения SO₂ в воздушном потоке составил 0,16 % об. [120]. Ковалентная прививка аминофлуорисцина к триметоксихлорсилану и фенилтриметоксисилану использовалась для создания золь-гель электродов, чувствительных к изменению pH среды [121]. Данные типы полимерных систем имеют значительный отклик при малом изменении pH, устойчивы при длительном нахождении в растворе и воздействии электромагнитного излучения. Мембраны МФ-4СК использованы для потенциометрического селективного определения лизина в водных растворах. Данный способ основан на потенциалопределяющей протолитической реакции, в результате которой

однозарядные катионы лизина переходят в двухзарядные в фазе перфторированной сульфокатионитовой полимерной мембраны [122].

Перспективным направлением в вольтамперометрии является использование водорастворимых комплексообразующих реагентов для улучшения селективности определяемых элементов, а также использовании их в комбинации с мембранной фильтрацией, что позволяет достичь значительно более высокой эффективности и избирательности по сравнению с другими методами. В методе удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации лучше других зарекомендовали себя, полиэтиленимин, поли-N-винилпирролидон, а также их производные, содержащие хелатообразующие группировки (например, группы 8-оксихинолина, карбоксильные группы), нейтральные группы типа тиомочевины, положительно заряженные группы типа четвертичного аммония. Это позволяет концентрировать в фильтрационной ячейке катионы и кислородсодержащие анионы металлов различной природы. Замечательной особенностью водорастворимых полимеров является то, что они значительно ослабляют взаимодействие компонентов в металлической фазе на поверхности электрода, что способствует заметному повышению селективности определения ионов металлов в многокомпонентных системах. Это объясняется разной устойчивостью комплексов металлов с полимерными реагентами. Например, показана возможность определения кадмия, свинца и меди при совместном присутствии на графитовых электродах в питьевой и природной воде на уровне до 7 мкг/дм³ Cu (II), 6 мкг/дм³ Pb (II) и до 13 мкг/дм³ Cu (II), варьируя pH фонового раствора, в присутствии полиэтиленимина [123]. Введение полиэтиленимина в бинарную систему Ag⁺-Cu²⁺ позволяет ослабить влияние Cu²⁺ на анодный пик Ag⁺ и добиться повышения избирательности при определении Ag⁺ в присутствии избыточных количеств Cu²⁺. С использованием ПЭИ можно определять Ag⁺ при соотношении C [Cu(II)]:C [Ag(I)] = 1000:1 (в отличие от соотношения C [Cu(II)]:C [Ag(I)]=20:1 в отсутствие полимера [124].

Наибольшее применение ионопроводящие полимерные пленки находят в области получения каталитически активных осадков благородных металлов либо комплексов металлов на поверхности инертных углеродсодержащих электродах. При осаждении металлов на или внутри ионообменных полимеров происходит увеличение степени дисперсности, вплоть до образования наночастиц электроосажденных кристаллитов. Такие ХМЭ с металлическими катализаторами позволяют уменьшить перенапряжение окисления определяемых соединений и повысить чувствительность их определения [125]. Описано применение микроэлектрода на основе Нафiona с наночастицами платины для вольтамперометрического определения формальдегида в газовой фазе, селективная реакция базируется на окислении формальдегида до муравьиной кислоты. Калибровочная кривая линейна вплоть до 5,1 моль/дм³ формальдегида [126].

Важным фактором является возможность стабилизации и проявления защитного эффекта мелкодисперсных частиц металла полимерной матрицей. Взаимодействие защитного полимера с наночастицами осуществляется двумя принципиально различными способами — путем физической (процессы, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса, дипольными взаимодействиями или слабыми, легко разрушающимися водородными связями) или химической адсорбции. Нековалентное взаимодействие наночастиц с макромолекулой весьма слабо (порядка 10^{-4} Дж/м²); в случае хемосорбции эффективность такого взаимодействия определяется числом полярных групп адсорбированного полимера на единице поверхности независимо от формы макромолекул — развернутой или глобулярной [127].

Полимерные модифицированные металлами ионопроводящие полимеры применяют для вольтамперометрического анализа самых различных соединений, так ПВП, модифицированный родием или фталоцианином кобальта, сформированный в виде пленки на СУЭ подложке применяют для анализа гидрохина, пирокатехина и бензохинона, гидрохинона соответственно в фармпрепаратах. Отмечен каталитически

эффект, выраженный в значительном увеличении величины тока окисления, улучшении аналитических и метрологических характеристик определяемых веществ [128, 129]. Включенный в пленку из ПВП фталоцианид кобальта используется как медиатор при восстановлении CO_2 . Электрокаталитический эффект приводит к увеличению тока и смещению потенциала восстановления в анодную область [130]. Описано применение электрода на основе RuO_2 - RuCN осажденного на ПВП для вольтамперометрического определения $\text{As}(\text{III})$ при $E = 1,0 \text{ В}$ на фоне $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$, $\text{pH} = 2,0$ [131]. В работе [132] проведено исследование модифицированного стеклоуглеродного электрода пленкой Нафiona, с включенным красителем сафранин О. Краситель закрепляли в предварительно полученной методом полива мембране Нафiona путем циклирования вольтамперограмм. Сафранин О выступает в качестве медиатора электродного процесса восстановления NO . Установлено, что мембрана из Нафiona играет двойную роль: является матрицей для иммобилизации сафранина О, а также способствует аккумулярованию оксида азота из фазы раствора.

Неорганические полимеры на основе соединений кремния (тетраэтоксисилан) применяются для приготовления золь-гель электродов, модифицированных органическими аналитическими реагентами такими как: 1,10-фенантролином, 2,2-дипиридиллом, хромазулом S, эрихромцианином для вольтамперометрического определения железа [133]. С использованием золь-гель технологии получены нанопористые материалы с иммобилизованными антителами для иммуноаффинного концентрирования пирена. Принцип золь-гель процесса заключается в переходе жидкого раствора тетраметоксисилана, содержащего специфичные антитела к пирену, в гель в результате реакции гидролиза и поликонденсации, который затем превращается в монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие. Величина фактора концентрирования пирена из его растворов с концентрацией $0,5 \text{ нг/дм}^3$ достигает 100 при степени извлечения 96 %, при этом иммобилизованные

антитела прочно удерживаются в золь-гель матрице, сохраняя свою активность, и стабильны по отношению к органическим растворителям [134].

1.3.1 Модифицирование поверхности графитовых электродов полимерными системами, содержащими ртуть

Успешное применение полимерных систем в качестве модифицирующей поверхности при создании ХМЭ не могло не повлиять на процесс развития ртутных электродов. Использование полимерных электролитов в качестве основы для создания ртутных электродов позволило бы решить основные недостатки РГЭ: повысить механическую устойчивость ртутного слоя (капель) на поверхности инертного электрода, уменьшить адсорбцию мешающих компонентов, способную изменить (исказить) вольтамперный сигнал определяемых элементов, увеличить селективность аналитического отклика, что в целом привело бы к повышению чувствительности измерения [135]. Немаловажным является возможное снижение количества используемой для модификации электрода ртути. Электроосаждение ртути в полимерную пленку проводят либо одноступенчатым осаждением, когда пленку формируют из раствора содержащего одновременно и мономер и соль металла, либо восстановлением ртути из раствора в предварительно сформированную на поверхности электрод полимерную пленку.

Примеры использования ртутьполимерных электродов различного типа приведены в таблице 1.2.

В работе [136] проведено изучение электродов, полученных скрин-принт методом, модифицированных различными промышленно выпускаемыми полиэлектролитами.

Необходимый объем раствора, содержащего Нафион, Eastman Kodak AQ29 или Methocel и ацетат ртути помещают на поверхность рабочего электрода, после чего электрод высушивают на воздухе при комнатной температуре. Данные электроды используют для вольтамперометрического анализа свинца и кадмия, предел обнаружения 0,8 и 1 мкг/дм³ соответственно.

Таблица 1.2 – Применение ртутьсодержащих полимерных электродов в вольтамперометрии.

Подложка	Полимерная матрица	Определяемое вещество	Литература
СУ	Поли-L-лизин, полистеринсульфонат натрия.	Cu, Pb, Cd.	135
СУ	Nafion, Eastman Kodak AQ29	Pb, Cd.	136
СУ	Nafion	Cu	137
СУ	Tosflex	Bi	139
СУ	Tosflex	Zn	140
СУ	Nafion+краун-эфир	Pb	141
Ag	Nafion	Формальдегид, ацетальдегид	142

При анализе реальных объектов (сточная вода, вино и растительные объекты), установлено, что лучшими свойствами обладает состав на основе полиэлектролита Methocel, при использовании данного электрода меньшее влияние оказывают другие компоненты исследуемой пробы.

Нафийон – наиболее часто применяемый полиэлектролит для модификации электродов ртутьсодержащим полимерным покрытием. Например, СУЭ, модифицированный пленкой Нафийона, содержащей диметилглиоксим и ртуть, применен для вольтамперометрического определения меди [137]. В данной работе ртуть вводят в пленку методом *ex situ*. Ионы ртути восстанавливают в предварительно подготовленной пористой пленке Нафийона, иммобилизованной на поверхности СУЭ, при потенциале электролиза $-0,8$ В в течении 6 минут. Показано, что использование полимерной матрицы для ртутных электродов значительно повышает устойчивость АС меди к различным мешающим органическим

компонентам, таким как желатин, альбумин, гуминовая кислота, крахмал и т.д. Также авторами отмечена хорошая механическая устойчивость пленки, чувствительность и селективность анализа. Другая методика получения ртутьполимерного покрытия использована Х. З. Брайниной с авторами [138]. В данном случае ртуть осаждали в виде малорастворимого соединения на поверхность ГЭ, после чего покрывали пленкой Нафиона.

Таким образом, ионопроводящий полимер выступает в качестве защитного экранирующего покрытия при определении токсичных металлов. Защитный эффект по отношению к поверхностно-активным веществам отмечен авторами [139] при определении висмута на СУЭ, модифицированной пленкой перфторированного ионопроводящего полимера Tosflex с электроосажденной ртутью. Введение в полимер ртути увеличивает обменные характеристики полимера при определении висмута. Разработанная электродная система использована для определения Zn^{2+} , достигнут предел обнаружения в $0,1 \text{ нг/дм}^3$ цинка [140].

Введение дополнительно комплексообразователя в полимерную матрицу приводит к повышению чувствительности метода за счет сорбции определяемого вещества на поверхности электрода. Так в работе [141] использованы краун эфиры, введенные в Нафион наряду со ртутью в качестве комплексообразователя при определении свинца.

Применение модифицированных ртутью полимерных пленок не ограничивается анализом токсичных металлов. Описано применение данных систем для определения формальдегида и ацетальдегида [142].

1.4 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что альтернативы ртутным электродам в методе ИВА по возможностям анализа многокомпонентных систем пока не создано. Однако и ртутные электроды имеют ряд недостатков, главным из которых является токсичность самой ртути. Для

снижения концентрации ртути в вольтамперометрическом анализе прибегают к различным способам: сделаны попытки перевести ртуть в малодиссоциирующие соединения, локализованные на поверхности электрода, проведены исследования по получению моноатомных покрытий ртути на поверхности графитовой подложки. Перспективным в этом направлении представляется использование ПЭ для получения ртутных электродов. На основании литературных данных можно сделать вывод, что ПЭ успешно применяются в различных областях электрохимического анализа. Использование ПЭ позволяет улучшать разрешение аналитических сигналов, повышает устойчивость АС к различным мешающим органическим компонентам пробы, а также дает возможность определения ряда новых соединений. Однако сдерживает применение ПЭ в аналитической практике дороговизна применяемых материалов и технологическая сложность получения полимерной пленки, способной осуществлять быстрый ионный транспорт.

На основании вышеизложенного можно сформулировать задачи исследования с целью разработки ртутьсодержащих электродных систем на основе ионопроводящих полимерных композиций:

- изучить механизм процессов восстановления и растворения, выделившихся на электроде осадков, на примере свинца, кадмия, меди;
- оценить факторы, влияющие на аналитические сигналы кадмия, свинца и меди при использовании ртутьсодержащих полимер-графитовых электродов;
- оптимизировать состав и способ формирования электрода для определения тяжелых металлов;
- провести апробацию разработанных электродов при анализе реальных объектов на содержание кадмия, свинца и меди методом;
- предложить способ модифицирования ГЭ ртутьсодержащей полимерной композицией для вольтамперометрического определения анионов и провести апробацию на примере селена.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Реактивы, приготовление растворов

Все реактивы были квалификации ос.ч. или х.ч. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (MilliQ). МАК и ММА производства Sigma Aldrich. Метилметакрилат перегоняли под вакуумом для удаления ингибитора полимеризации. Растворы Cd (II), Cu (II), Pb (II), Hg (II), Se (IV) (1.0, 10 и 100 мг/дм³) готовили разбавлением соответствующих ГСО. Для приготовления растворов использовали лабораторную мерную стеклянную посуду второго класса точности по ГОСТ 1770: колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 см³. Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 см³ по ГОСТ 29227; дозаторы пипеточные различной емкости типа ДПОПц-1-0,5-10, ДПОПц-1-5-50 ДПОПц-1-100-1000.

2.2. Синтез полимерных материалов и солей ртути

В работе исследованы композиционные материалы на основе сополимеров, содержащих водорастворимые группы – МАК, обеспечивающие ионный транспорт и водонерастворимые, выполняющие функцию структурообразователя – ММА.

Исследуемые материалы получали методом радикальной термической полимеризации в блоке с последующим растворением в соответствующем растворителе или смеси растворителей. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты или пероксид бензоила в количестве 0,05 % масс. Температура полимеризации 70 °С.

Для введения в раствор полимеров ионов ртути исследованы следующие неорганические и органические соли ртути: нитрат ртути (I), нитрат ртути (II), формиат ртути (II), трихлорацетат ртути (II), трифторацетат

ртути (II). Органические соли ртути синтезировали нейтрализацией свежееосажденного оксида ртути соответствующей органической кислотой с последующим испарением избытка кислоты по методике [143, 144].

Невысокая растворимость нитратов и трихлорацетата ртути в растворах изучаемых полимеров не позволяет получить однородный раствор полимера, поэтому данные соли не подходят для получения гомогенных полимерных композиций. Формиат ртути неустойчив. Даже при обычных условиях происходит восстановление ртути из комплекса, что не позволяет применять данную соль для внедрения в полимерную матрицу. Поэтому в дальнейших исследованиях в качестве модификатора использовали трифторацетат ртути (ТФАНg).

ИК спектр ТФАНg приведен в приложении. ТФАНg растворяли в органическом растворителе, после чего вводили в полимерную композицию для предотвращения сшивки полимерных цепей. После введения соли в раствор полимера, полимерный композитный материал выдерживали сутки с целью равномерного распределения ионов внутри полимерных цепей.

2.3. Получение вольтамперных кривых

Регистрация вольтамперных кривых проводилась с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО НПП ТомьАналит) и СТА (ИОМХ, Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовали кварцевые стаканчики объемом 20 см³, которые перед началом работы проверяли на чистоту по стандартной методике [145].

Измерение токов проводили, используя трехэлектродную ячейку, в качестве методов измерения применяли постоянно-токовый режим. Вспомогательным и электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э), заполненный 0,1 моль/дм³ раствором KCl. Деаэрирование растворов производили 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. Скорость развертки потенциала меняли в диапазоне от 10 до 90 мВ/с.

В качестве рабочего электрода использовали два типа торцевых графитовых электродов:

1. углеродсодержащий электрод (УЭ). Углеродсодержащий электрод (состоит из полиэтиленового корпуса, который по технологии «литье под давлением» заполнен электропроводящей смесью термостабилизированного полиэтилена высокого давления с добавкой технического углерода марки N220. Соотношение (масс.%): технический углерод – 30, термостабилизированный полиэтилен высокого давления – 70. УЭ промышленно производится НПП «Томьаналит» (г. Томск). Регенерацию рабочей поверхности электрода осуществляли путем срезания тонкого слоя (0,1–0,3 мм);

2. два вида импрегнированных графитовых электродов (ИГЭ):

а) графитовый стержень для спектрального анализа с внутренним диаметром 3 мм, пропитанный под вакуумом смесью парафина и полиэтилена в соотношении 7:3 (ИГЭ1). Графитовый стержень предварительно подвергали дополнительной обработке, заключающейся в последовательной промывке стержня ацетоном, смесью соляной и азотной кислот в соотношении 1:3, после чего графитовый стержень промывали деионизированной водой до нейтральной реакции и высушивали в течение 4 часов при 400 °С. Данная процедура позволяет избавиться от следов металлов и органики, кроме того, увеличивается доступность внутренних пор графитового стержня при пропитке смесью парафина и полиэтилена, вследствие чего происходит снижение остаточного тока [146];

б) импрегнированный графитовый электрод (ИГЭ2) (ООО «ВНПФ «ЮМХ»).

Поверхность электродов после каждого измерения тщательно отмывали в 5 % растворе HNO_3 , ополаскивали деионизированной водой и шлифовали о фильтровальную бумагу.

Модификацию поверхности ГЭ проводили двумя способами:

1. метод капельного испарения. На торцевую поверхность ГЭ с помощью пипеточного дозатора наносили необходимое количество раствора полимерной композиции. Электрод оставляли в вертикальном положении при комнатной температуре до полного испарения растворителя (1-3 дня в зависимости от состава раствора полимера);

2. метод коагуляции. На торцевую поверхность ГЭ с помощью пипеточного дозатора наносили необходимое количество раствора полимерной композиции. После чего незамедлительно электрод помещали в гнездо вольтамперометрического анализатора и опускали электроды в стаканчик с фоновым электролитом.

2.4 Методы исследования физико-химических свойств полимерных электродных систем

2.4.1 Определение коэффициентов диффузии металлов в полимерных пленках

За основу при расчете была взята методика определения коэффициентов диффузии методом хроноамперометрии в амальгамах ограниченного объема [147], с заменой объема ртутной капли на толщину полимерной пленки с учетом линейной диффузии.

Определение коэффициентов диффузии проводили на полярографе ОН-102. На первом этапе проводили регистрацию аналитического сигнала исследуемого иона металла. Затем устанавливали потенциал на 0,1 В положительнее потенциала регистрируемого сигнала изучаемого иона металла и проводили регистрацию при постоянном потенциале зависимости

тока от времени растворения металла. После линеаризации полученных зависимостей в координатах $I\sqrt{t} - \sqrt{t}$ по МНК были определены коэффициенты А и В. По полученным данным была решена система уравнений:

$$\begin{cases} A = zFSD_R C_R^0 \sqrt{D_R} \\ B = zFSD_R C_R^0 / r \end{cases}$$

и определены коэффициенты диффузии и концентрации металлов в полимерных пленках.

2.4.2 Определение электропроводности полимерных пленок

Электрическую проводимость полимерных электролитов измеряли в ячейке, состоящей из двух графитовых электродов одинаковой площади, жестко зафиксированных на определенном расстоянии, погруженных в раствор 0,1 моль/дм³ КСl. На поверхность одного из электродов с помощью дозатора наносили необходимый объем раствора полимера и фиксировали электрическую проводимость с помощью универсального измерителя LRC E7-11.

2.4.3 Подготовка образцов и получение ИК спектра

ИК-спектроскопические исследования проводили с целью установления качественного состава полимерных пленок и изменений, происходящих в изучаемой системе после поляризации полимерных электродных систем.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «EXCALIBUR SERIES DIGILAB» FTS 3500GX» в диапазоне 500–3000 см⁻¹. Образцы для измерения получали нанесением 50 мкл раствора полимера на стеклоуглеродную подложку. Пленку высушивали при 60 °С, добавляли

фоновый раствор и проводили электролиз при потенциале $-1,4$ В в течение 10 минут.

2.4.4 Измерение вязкости полимерных композитных растворов

Динамическую вязкость измеряли на ротационном вискозиметре “ViscoTester” VT5L. Исследуемый раствор помещали в адаптер вискозиметра, после чего в раствор опускали ротор определенной формы, выдерживали несколько минут и измеряли усилие, которое необходимо приложить к ротору для преодоления сил вязкости, препятствующих вращению. Величину вязкости рассчитывали исходя из данных об используемом роторе и скорости его вращения. Температуру исследуемого раствора поддерживали 25 °С с помощью термостатируемой водяной бани.

2.4.5 Измерения концентрации металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

Исследования по выходу ионов ртути из полимерной пленки и измерения концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в природных объектах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре “Varian 220FX”.

Исследуемые электродные системы выдерживали определенное время в фоновом электролите, после чего аликвоту данного раствора разбавляли 0,5 % азотной кислотой.

2.4.6 Исследования поверхности электродов методом сканирующей электронной микроскопии

Исследования поверхности ГЭ, модифицированного ртутью и полимерной пленкой проводили с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 (Томский материаловедческий центр коллективного пользования).

ГЛАВА 3 ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

3.1 Механизм формирования ртутных центров

В работе исследованы композиционные материалы на основе акриловых сополимеров образованных метакриловой кислотой, содержащей карбоксильную группу, обеспечивающую ионный транспорт и удерживание модификатора в объеме полимерной пленки, и метилметакрилата, 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.

Установлено, что полимерные пленки на основе ММА, полученные на поверхности графитовой подложки методом капельного испарения, обладают высоким сопротивлением. Введение значительного количества соли ртути (более 2 моль/кг полимера) и использование сополимеров с содержанием метакриловой кислоты более 30 %, позволяет резко увеличить электропроводность полимерной пленки в результате лучшей набухаемости ПЭ и 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 ТФАНг экологически небезопасно, кроме того, приводит к значительной сорбции

воды в полимерную пленку, в результате чего происходит отслаивание ее от подложки.

Коэффициенты диффузии ионов Cd, Pb, Zn в полимерной пленке, полученной методом капельного испарения, низки (таблица 3.1). Характер распределения коэффициентов диффузии металлов в полимерной пленке совпадает с литературными данными по коэффициентам диффузии ионов металлов в ртути. Заниженные значения коэффициента диффузии в полимере по сравнению с ртутью обусловлены пространственными затруднениями, возникающими при движении ионов в порах полимерной пленки.

Таблица 3.1 – Коэффициенты диффузии элементов в полимерной пленке

Me	$C_{Me} \cdot 10^7$	D_{Me} в ртути $10^5, \text{см}^2\text{с}^{-1}$	$D_{Me} \cdot 10^7, \text{см}^2\text{с}^{-1}$ (ММА:МАК 2:1+2 моль/кг ТФАНг, капельное испарение)	$D_{Me} \cdot 10^6, \text{см}^2\text{с}^{-1}$ (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг, коагуляция)
Zn	4,53	1,86± 0.16	9,07±0,28	3,2±0,40
Cd	5,23	1,54± 0.10	6,16±0,24	2,8±0,30
Pb	2,58	1,32± 0,11	4,21±0,19	2,6±0,30

Минимально определяемые концентрации Cd, Pb и Cu, регистрируемые на ГЭ, модифицированных полимерной пленкой, полученной методом капельного испарения, находятся на уровне 10^{-6} моль/дм³, что выше уровня ПДК содержания данных элементов в большинстве анализируемых объектов.

Обеспечить необходимый уровень диффузии в полимерной пленке можно с помощью пористых полимерных электролитов. Микропористые полимерные электролиты представляют собой пористый полимерный сепаратор, пропитанный раствором соли в диполярном апротонном растворителе. Они характеризуются наиболее высокими значениями ионной

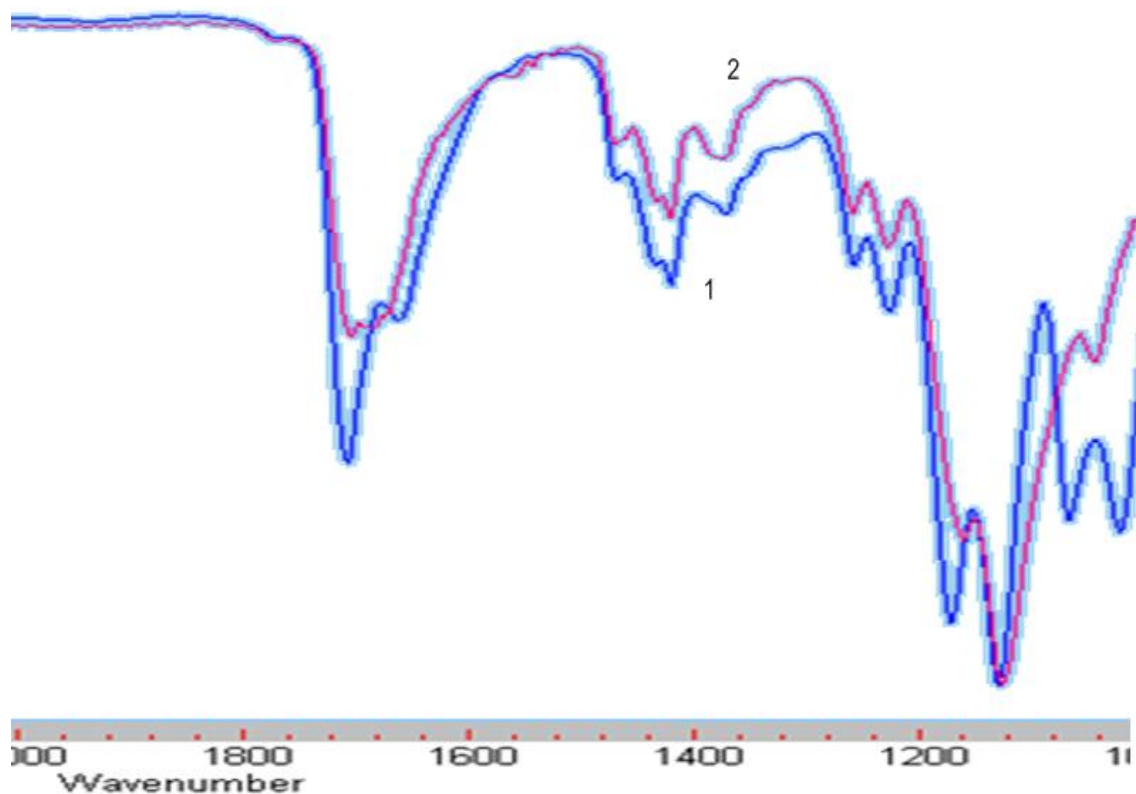
проводимости, приближающимися к характеристикам жидких электролитов, и хорошими механическими свойствами. Получить акриловые высокопористые ПЭ можно при использовании сшитых сетчатых сополимеров с введенным разбавителем и порообразователем. Так, в работе [147] в качестве порообразователя использован полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400. Микрофазовое расслоение при синтезе полимерного геля с последующей экстракцией полиэтиленгликоля приводит к образованию пористой структуры. Такие системы обладают хорошей устойчивостью в водных растворах в широкой области рН, удовлетворительной электропроводностью. В то же время, в качестве недостатка таких систем стоит отметить сложность получения воспроизводимых по характеристикам пленок данного типа на поверхности графитового электрода.

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 коагулянтом для исследуемых полимерных растворов и обеспечивает образование большого количества неэластичных пор, неспособных к смыканию. Сочетание данных процессов позволяет быстро 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, выше, чем соответствующие значения коэффициентов диффузии в полимерной пленке, полученной капельным испарением (таблица 3.1).

В присутствии апротонного растворителя в системе ионы ртути ориентированы относительно карбоксильных групп 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 контрионов 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. 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.

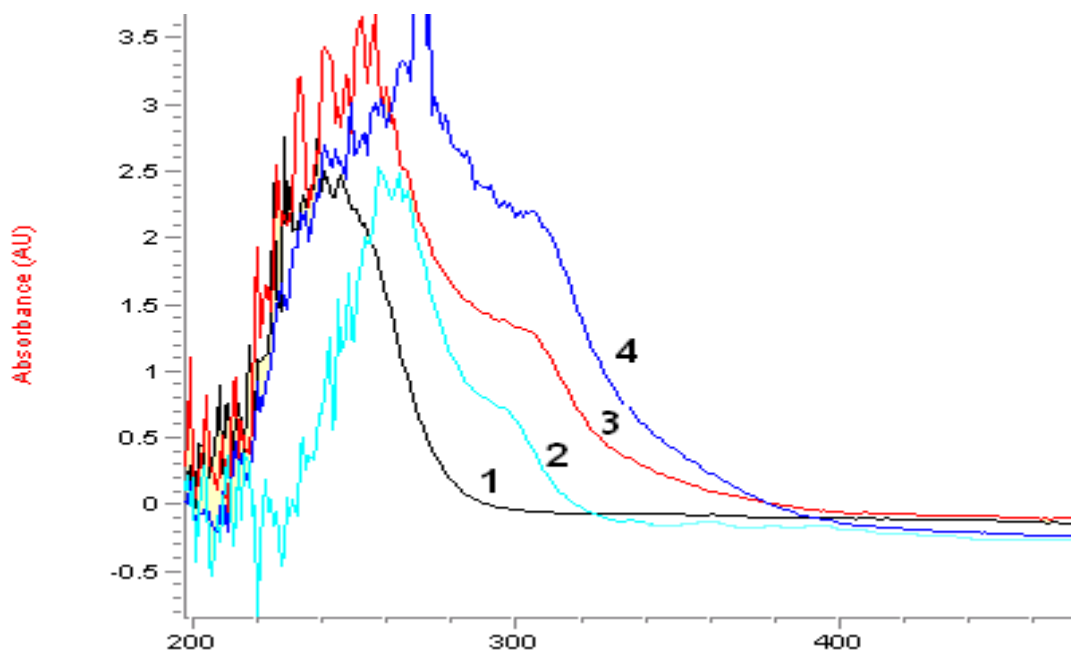
Можно предположить, что при катодной поляризации графитового электрода с нанесенной полимерной пленкой происходит восстановление ионов ртути до металлических микроцентров на поверхности в приэлектродной области графита и частично внутри объема полимерной пленки.

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 сфотографирована непосредственно поверхность полимерной пленки. На рисунке 3.1 представлены ИК спектры полимерных пленок до и после катодной поляризации электрода.



1 – после электролиза, 2 – до электролиза

Рисунок 3.1 – ИК-спектры полимерной композиции (ММА:МАК 6:1+ТФАНг (2 моль/кг, $E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 120$ с)



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

Рисунок 3.2 – Спектр поглощения ТФАНг (0,5 моль/кг) в растворе ММА:МАК 6:1 в ДМФА.

Сравнение двух ИК-спектров позволяет сделать следующие выводы: для образца полимерной пленки без электролиза в области $1700\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ 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.

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, полученного после УФ облучения можно наблюдать (рисунок 3.2) 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, полученной методом электронной микроскопии видны микрочастицы ртути восстановленной в ходе электролиза (рисунок 3.3). Для сравнения представлена поверхность РГЭ, полученного *ex situ* электролизом при постоянном потенциале из раствора нитрата ртути (II) с концентрацией 10^{-5} моль/дм³ (рисунок 3.4).

Представленные данные показывают, что в отличие от полимерной пленки, в которой наблюдается равномерное распределение микрочастиц ртути, на поверхности РГЭ частицы ртути сконцентрированы в дефектах структуры между чешуек графита.

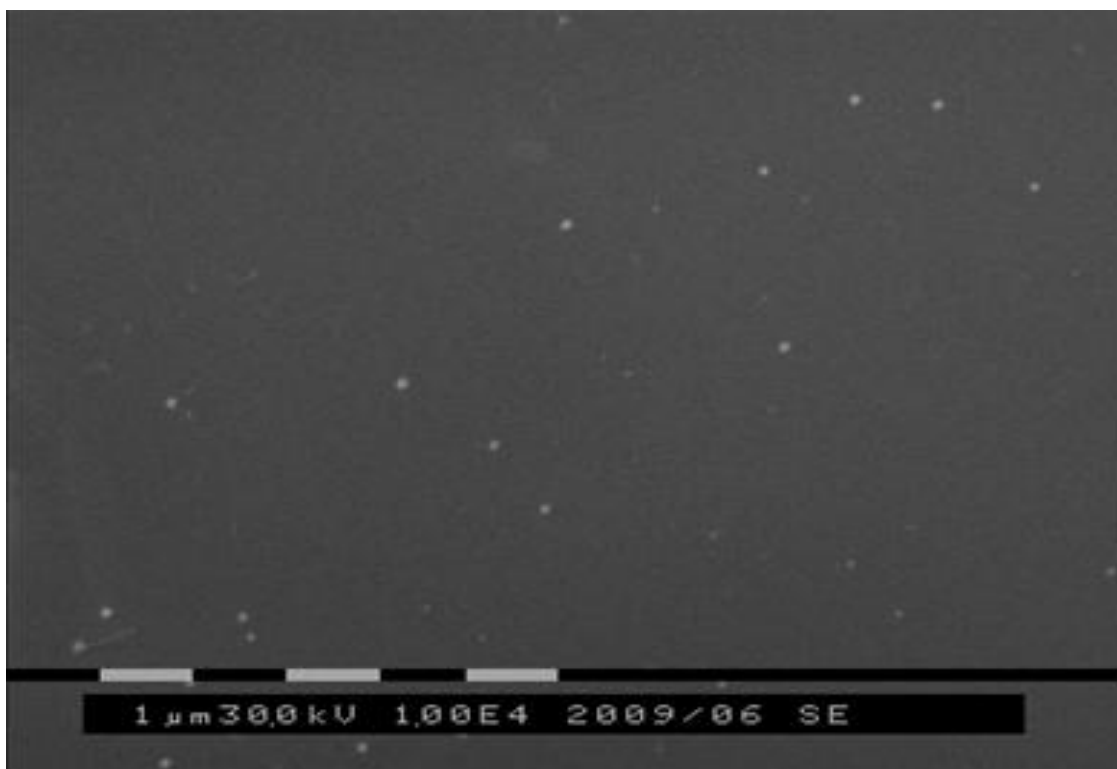


Рисунок 3.3 – Поверхность полимерной пленки состава ММА:МАК 6:1 (0,1 моль/кг ТФАНг), полученная методом электронной сканирующей микроскопии после предварительного электролиза ($E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 600$ с)

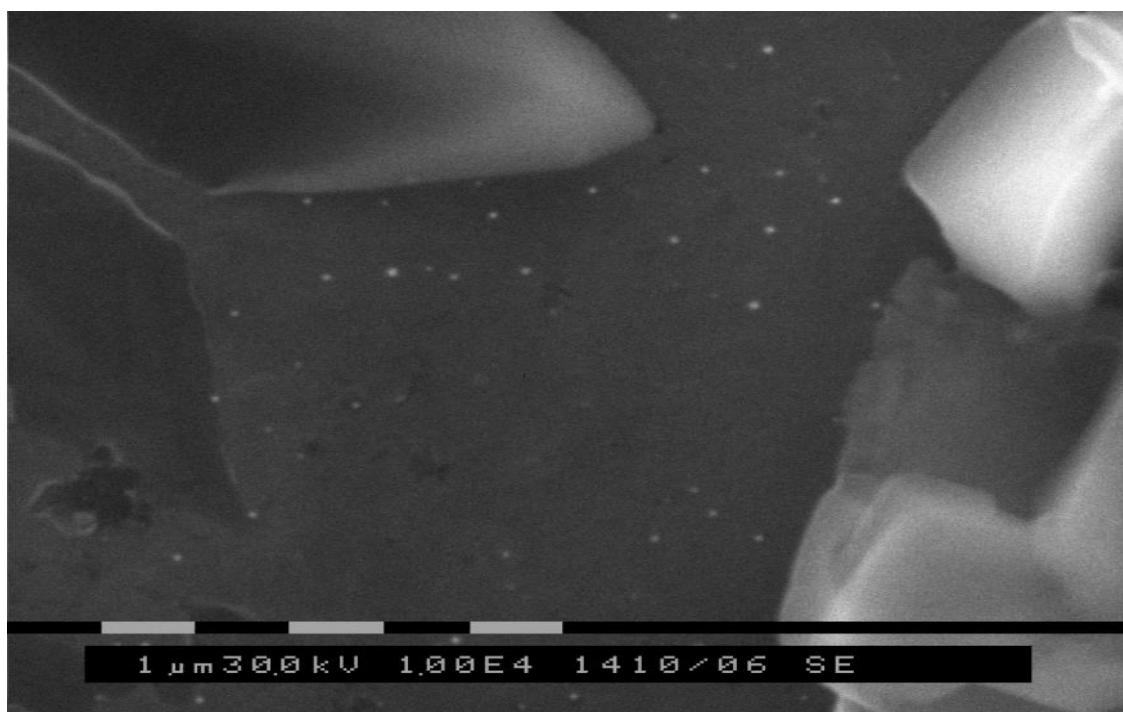
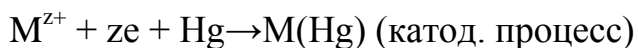
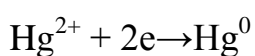
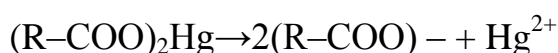


Рисунок 3.4 – Поверхность РГЭ, полученная методом электронной сканирующей микроскопии после предварительного электролиза ($E_3 = -1,4$ В, $t_3 = 600$ с)

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:

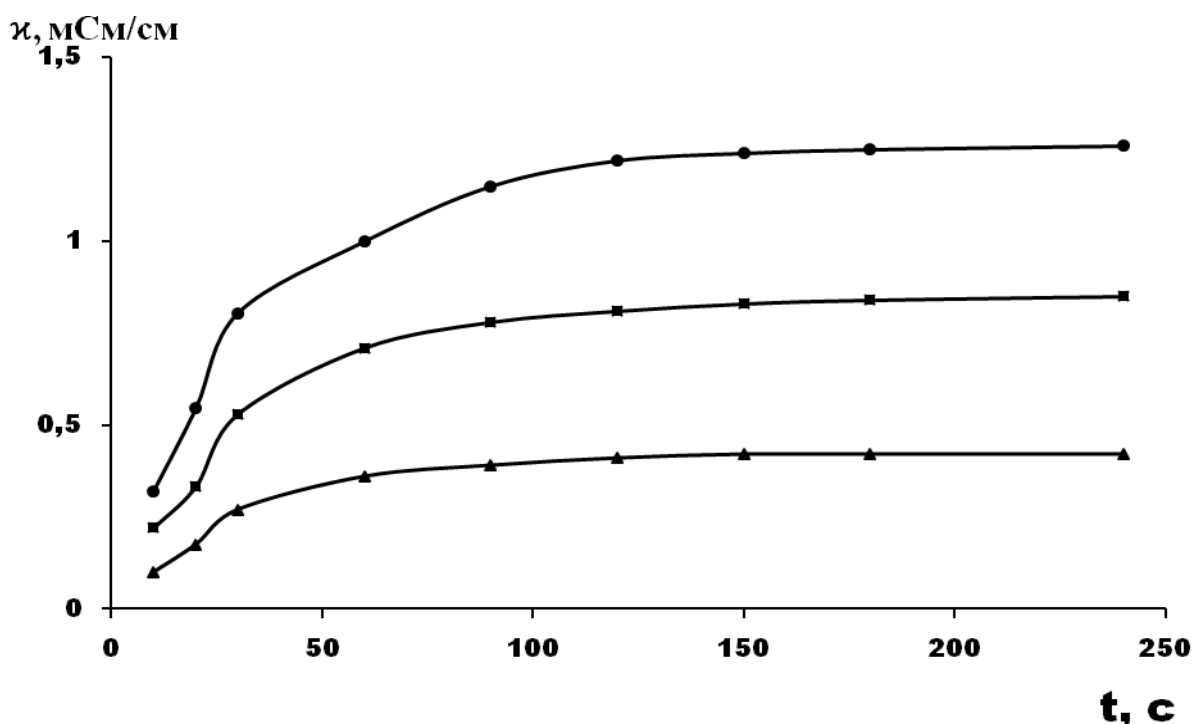
- соотношение ММА и МАК в сополимере;
- количество вводимого модификатора – ТФАНг;
- природа органического растворителя;
- толщина полимерной пленки;
- вязкость полимерной композиции;
- материал углеродной подложки;
- состав фонового электролита.

3.2 Оптимизация состава полимерной композиции

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. Для оценки изменения

электрохимических свойств и устойчивости композитного электрода проводили измерения электропроводности изучаемых композиций.

Независимо от состава полимерной композиции, стабилизация (установление термодинамического равновесия) электрода с нанесенной полимерной пленкой происходит в течение 150–180 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 (рисунок 3.5).



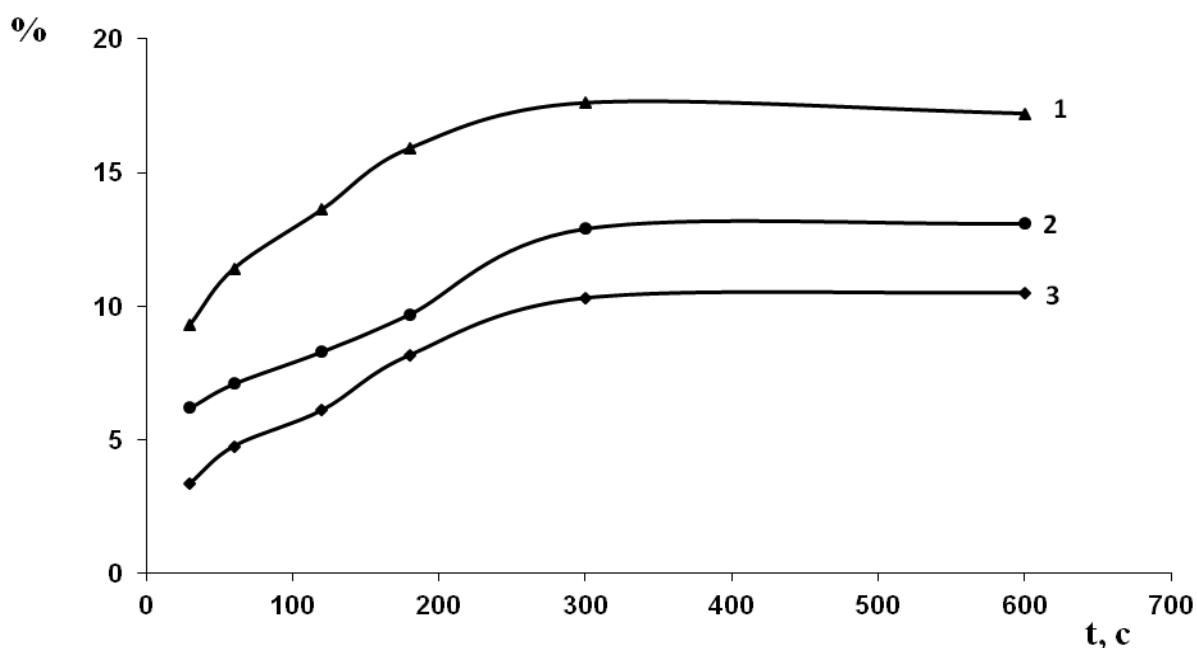
1 – MMA:MAK 9:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 3:1

Рисунок 3.5 – Изменение электропроводности для полимерных систем с различным содержанием мономеров от времени выдерживания в растворе 0,1 моль/дм³ KCl (введено 0,05 моль/кг ТФАНg)

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 Hg²⁺. В

ходе эксперимента варьировали состав полимерной композиции и фоновый электролит, в котором происходила коагуляция раствора полимера.

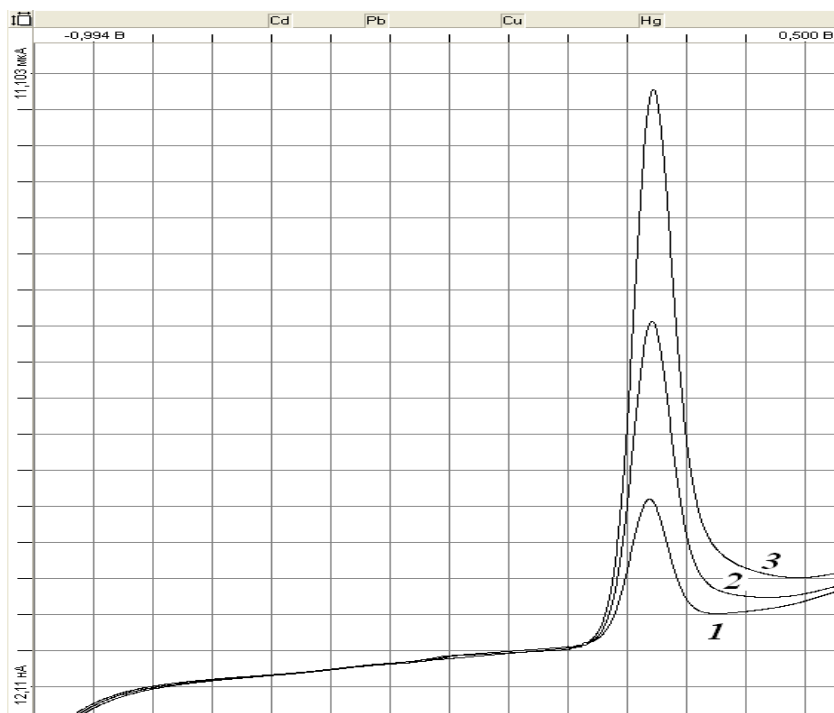
Показано (рисунок 3.6), что увеличение содержания метакриловой кислоты в сополимере приводит к уменьшению количества перешедших в фоновый раствор ионов ртути, что объясняется увеличением количества карбоксильных групп, способных координировать ионы ртути и препятствовать их диффузии в раствор.



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

Рисунок 3.6 – Относительное количество Hg^{2+} диффундировавших в фоновый электролит ($0,1$ моль/дм³ KNO_3) в зависимости от времени (DMFA, $0,1$ моль/кг TФАНg)

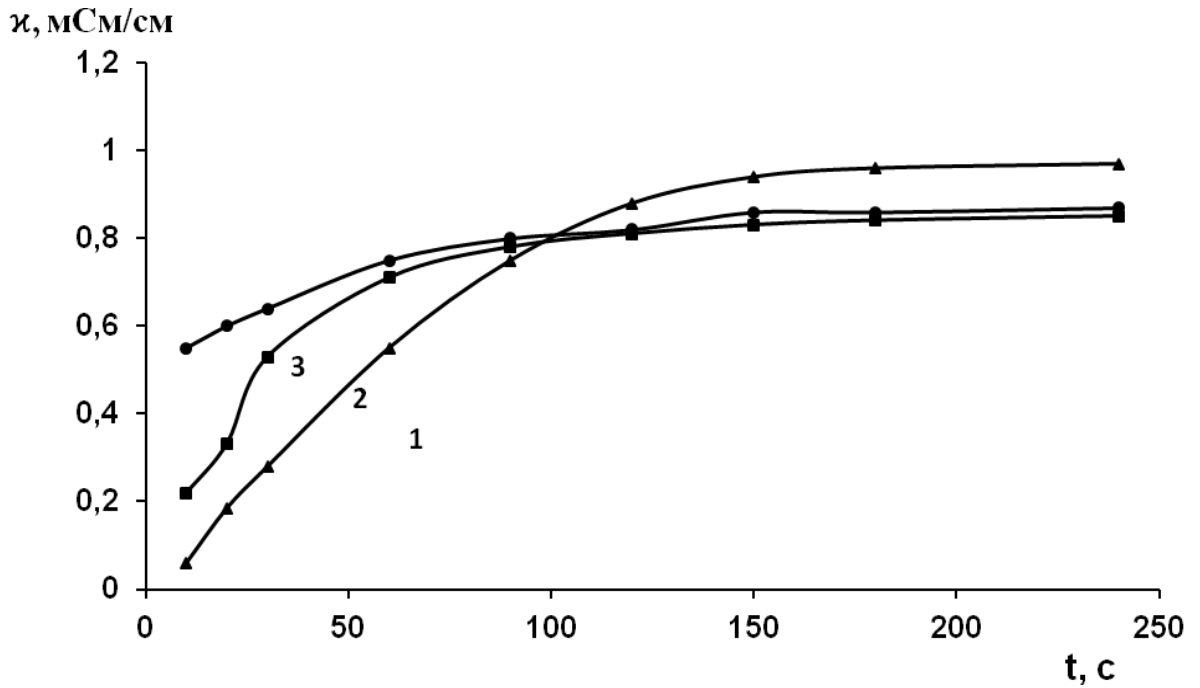
Однако избыток метакриловой кислоты приводит к значительному удерживанию ионов ртути в объеме полимерной пленки, в результате чего затруднен процесс ее восстановления, об этом можно судить по уменьшению анодного тока ртути (рисунок 3.7). Кроме того, пленки с большим количеством MAK в сополимере обладают худшей устойчивостью в водной фазе. Снижение количества MAK приводит к увеличению диффузии ионов ртути из полимерной пленки в фоновый электролит, и значительная часть введенной ртути расходуется неэффективно.



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

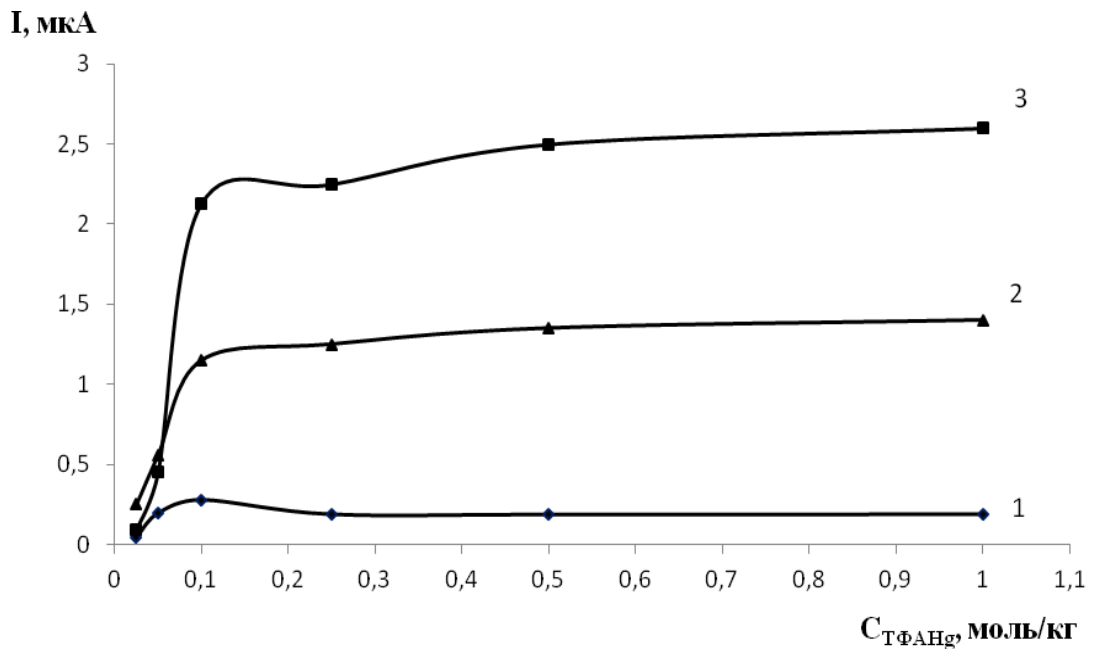
Рисунок 3.7 Анодный ток ртути на P3GPЭ при разном соотношении MMA и MAK (фон – 0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, 0,05 моль/кг ТФАНг, 3,0 мкл раствора композиции, E_э=-1,4 В, t_э=30 с)

Повышение количества переносчиков заряда в виде соли ТФАНг 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 ТФАНг (рисунок 3.8). Однако после наступления равновесия электропроводность пленок практически не зависит от содержания ТФАНг в изученном диапазоне концентраций, что обусловлено выравниваем концентрации ионов ртути в результате перехода из полимерной пленки в объем фонового раствора. После чего электропроводность пленок имеет примерно равное значение, что может быть 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 ТФАHg

Рисунок 3.8 – Изменение электропроводности для полимерных систем с различным содержанием ТФАHg от времени выдерживания в растворе 0,1 моль/дм³ KCl (ММА:МАК 6:1)



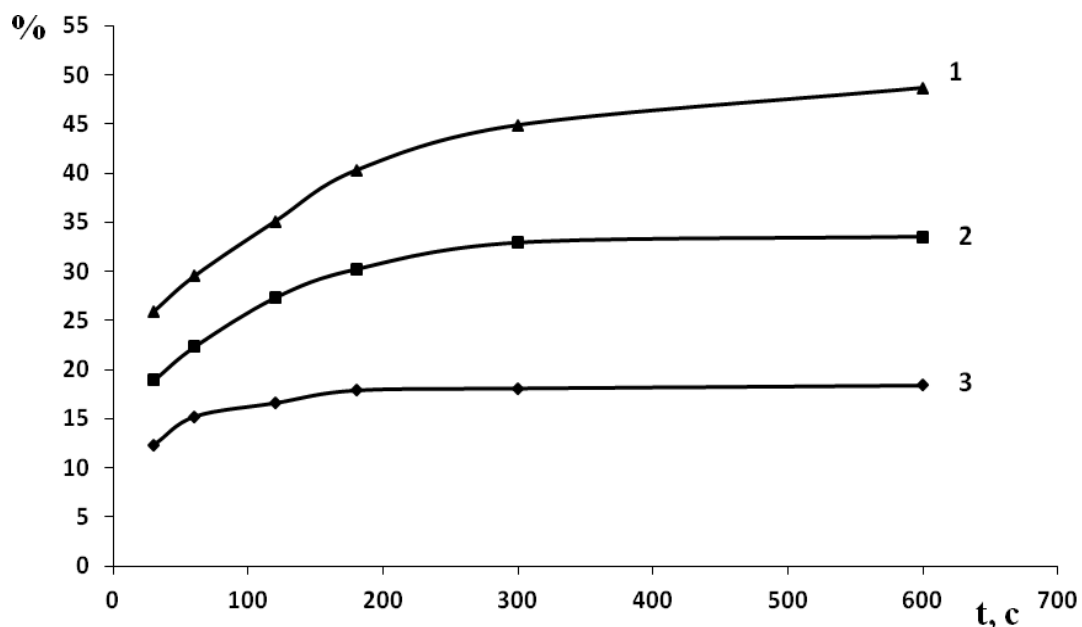
1 – Cu²⁺, 2 – Pb²⁺, 3 – Cd²⁺

Рисунок 3.9 – Влияние содержания ртути в полимерной пленке на анодные токи депольаризаторов ($C_{Cd}=2,5 \cdot 10^{-7}$, $C_{Pb}=1,0 \cdot 10^{-7}$, $C_{Cu}=0,25 \cdot 10^{-7}$, $E_3=-1,4$ В, $t_3=60$ с, фон – 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0,1 моль/дм³ 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 (рисунок 3.9) приводит к резкому увеличению сигналов деполяризаторов, дополнительное введение ТФАНг малоэффективно.

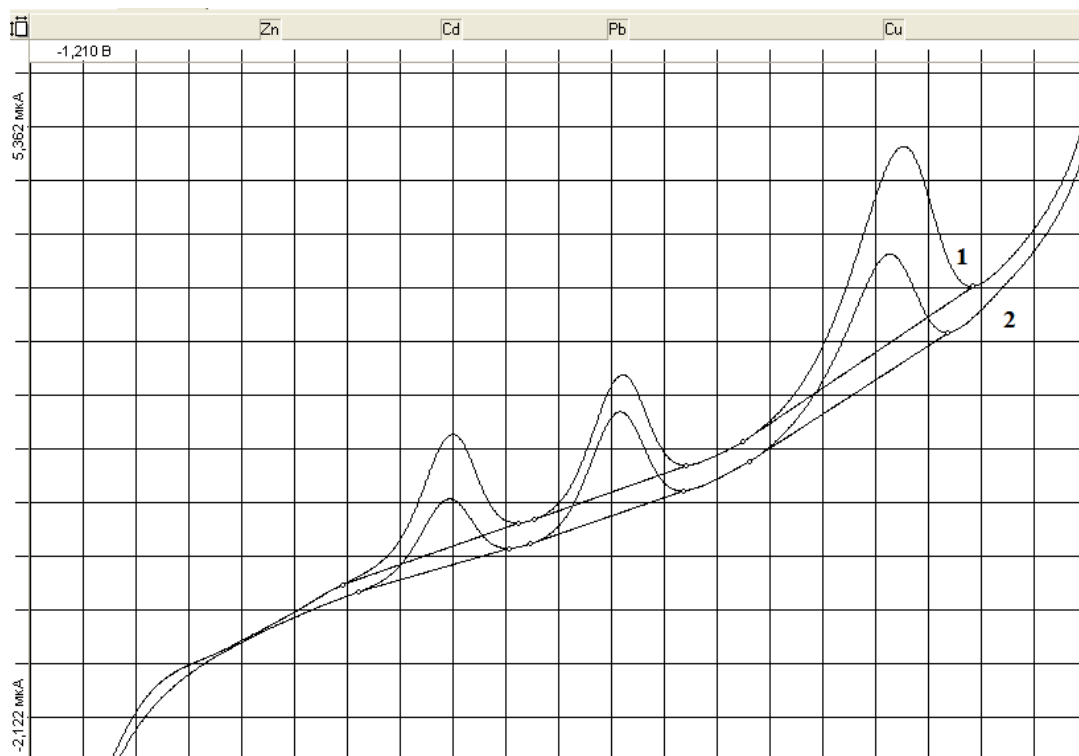
3.3 Влияние растворителя на свойства РЗГПЭ

В качестве растворителя изучаемых сополимеров были исследованы два полярных апротонных растворителя ДМСО и ДМФА. ДМСО и ДМФА являются хорошими растворителями для полимеров разной степени полярности, кроме того, обладают способностью неограниченно смешиваться с водой, что является обязательным требованием для получения полимерных пленок методом коагуляции растворов полимеров. По своим свойствам и природе данные растворители близки. ДМСО имеет меньшую токсичность и в большинстве случаев успешно заменяет ДМФА.



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

Рисунок 3.10 – Относительное количество Hg^{2+} диффундировавших в фоновый электролит ($0,1$ моль/дм³ KNO_3) в зависимости от времени (ДМСО, $0,1$ моль/кг ТФАНг)



1 – ДМФА, 2 – ДМСО

Рисунок 3.11 – Вольтамперные кривые на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1, 0,1 моль/кг ТФАHg, 3,5 мкл, ацетатный буфер рН 3,0.)

Однако при смешении ДМСО и воды происходит значительное выделение тепла, что оказывает негативный эффект на процесс образования мембранной полимерной пленки на поверхности ГЭ.

Образующуюся полимерная пленка имеет жёсткую хрупкую структуру, плохо удерживается на поверхности ГЭ. Нами установлено, что выход ионов ртути из полимерной пленки, сформированной с использованием ДМСО (рисунок 3.10) примерно в 2 раза больше, чем при использовании ДМФА (рисунок 3.6) 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% (рисунок 3.11). Поэтому дальнейшие изучения проводили с использованием в качестве растворителя ДМФА.

Для улучшения процесса порообразования исследовано влияние добавки к раствору полимера ПЭГ с молекулярной массой 200, 400, 600. При использовании в качестве растворителя смеси ДМФА:ПЭГ введение ПЭГ больше 40 % приводит к фазовому расслоению.

Таблица 3.2 – Влияние ПЭГ на электропроводность полимерной пленки и анодные токи Cu, Pb, Cd (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНg).

Состав растворителя	Количество ПЭГ, %	κ , мСм/см	I_{Cu} , А·10 ⁶	I_{Pb} , А·10 ⁶	I_{Cd} , А·10 ⁶
ДМФА	-	0,82	3,45	5,7	4,3
ДМФА:ПЭГ 200	10	0,94	2,15	2,7	3,5
	20	1,56	2,05	1,75	3,3
	40	2,45	1,97	1,1	3,0
ДМФА:ПЭГ 400	10	1,15	2,5	3,78	3,7
	20	1,69	2,45	3,5	3,45
	40	2,15	2,2	3,1	3,31
ДМФА:ПЭГ 600	10	0,91	3,15	4,45	3,8
	20	1,37	2,48	4,40	3,55
	40	1,44	2,25	4,30	3,5

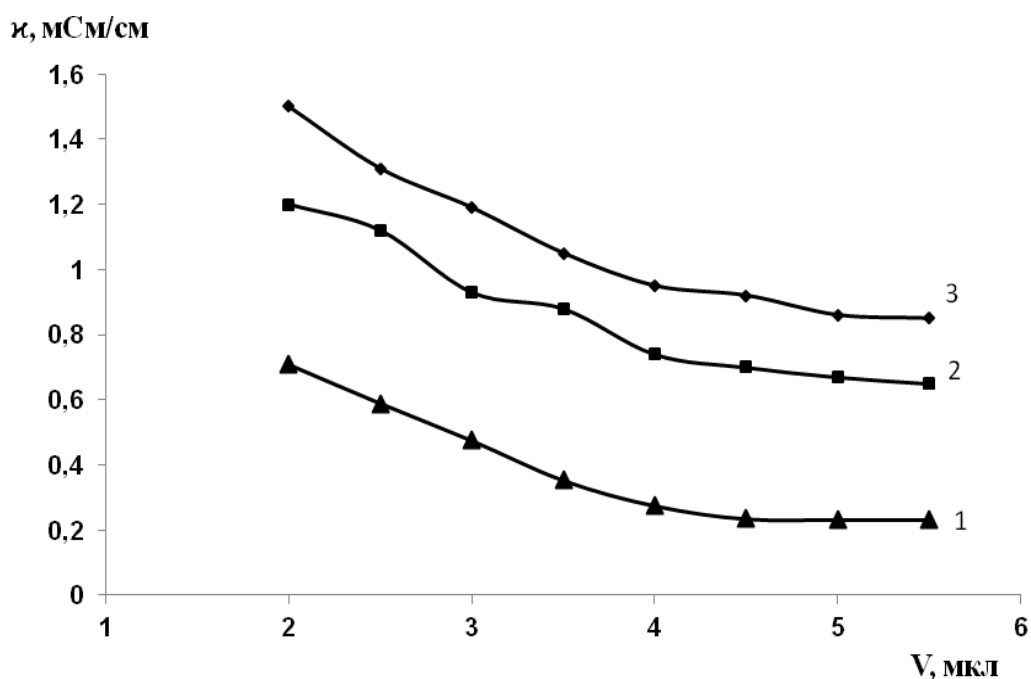
Несмотря на образование более пластичных, устойчивых и обладающих большей электропроводностью полимерных пленок, введение в композитный раствор ПЭГ уменьшает анодные токи определяемых элементов (таблица 3.2). Самой высокой электропроводностью обладают полимерные пленки, полученные при использовании 40% ПЭГ 200. Однако на РЗГПЭ, сформированном с использованием этого же состава раствора полимера, регистрируются минимальные токи Cd, Pb и Cu. Вероятно, ПЭГ блокирует межфазную поверхность ГЭ/полимер, препятствуя подводу и разряду ионов металлов. С увеличением молекулярной массы ПЭГ уменьшается электропроводность полимерных плёнок, можно предположить,

что при этом уменьшается скорость обмена растворителя на водный фоновый электролит, в результате чего образуются более мелкие поры.

3.4 Влияние толщины полимерной пленки на свойства РЗГПЭ

Увеличение объема раствора полимера на поверхности графитового электрода приводит к увеличению толщины полимерной пленки и уменьшению рабочей поверхности электрода а, следовательно, к уменьшению электропроводности электродной системы в целом (рисунок 3.12).

Избыток раствора полимера (более 4,5 мкл для электрода с площадью поверхности 7,06 мм²) на графитовой подложке под действием силы тяжести приводит к отрыву части полимера в раствор, в котором происходит коагуляция композиции, поэтому увеличение сопротивления пленки не наблюдается.



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

Рисунок 3.12 – Изменение электропроводности полимерных плёнок (введено 0,05 моль/кг ТФАНг) в зависимости от объема раствора полимера, наносимого на электрод

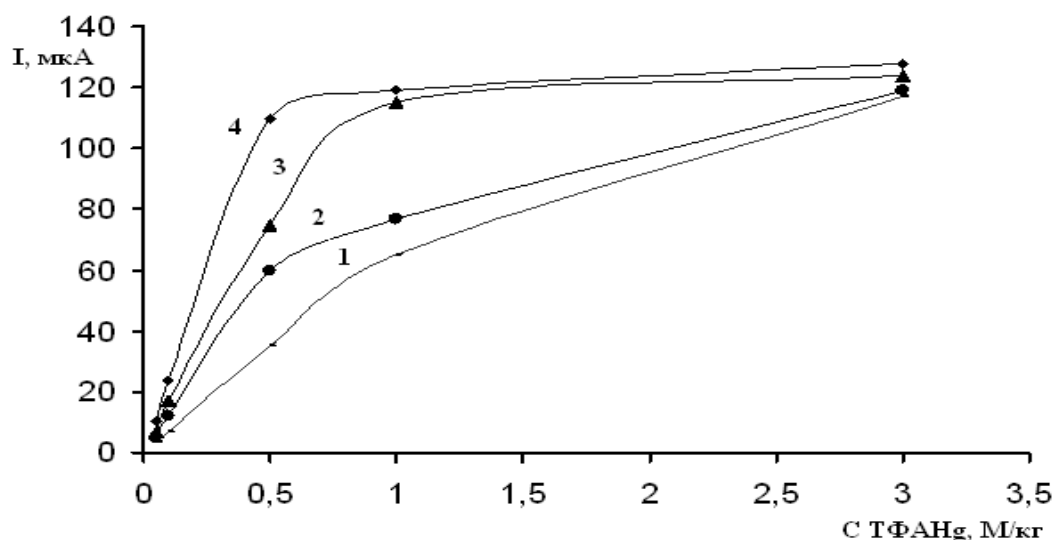
При объеме раствора полимера меньше 2 мкл невозможно получить равномерное распределение полимерного состава на графитовой подложке.

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.

По всей видимости, в случае использования толстых пленок, в фоновый электролит диффундирует только часть ионов ртути, находящихся на границе полимер–раствор. В то же время, в электрохимическом процессе на поверхности графитовой подложки принимают участие ионы ртути, находящиеся в непосредственной близости от графитовой поверхности. Об этом можно судить по достижению анодных токов ртути предела их зависимости от объема раствора полимера на графитовой подложке (рисунок 3.13).

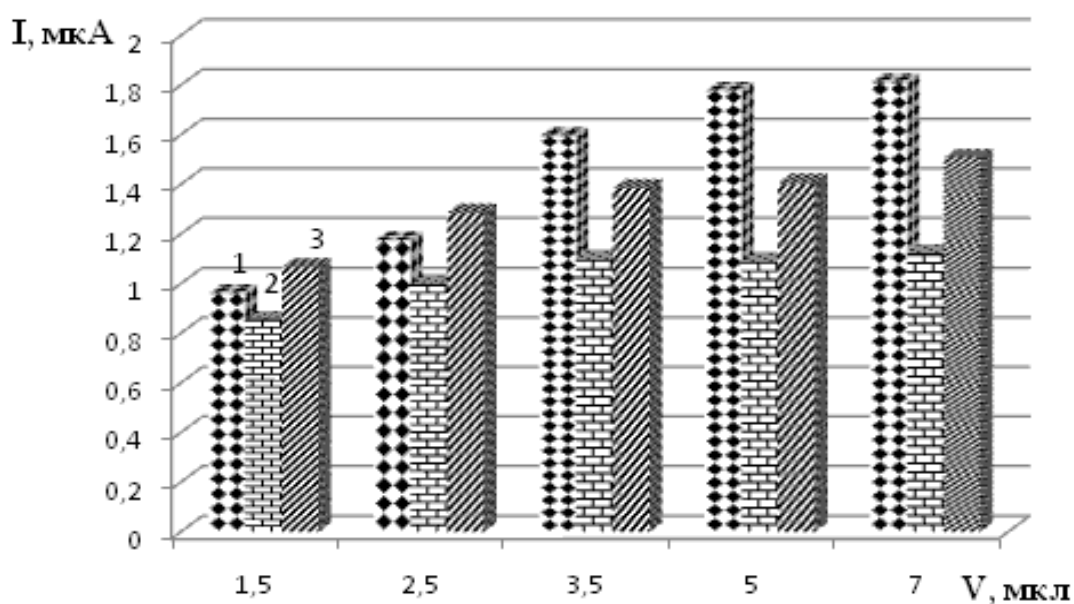
Увеличение объема полимерной капли вплоть до 3,5 мкл ведет к возрастанию анодного тока ртути, что можно объяснить повышением концентрации ионов ртути, способных восстанавливаться на границе раздела фаз графит–полимер. Дальнейшее увеличение толщины пленки неэффективно, т. к. не способно оказать принципиального воздействия на процесс формирования ртутного покрытия на поверхности графитового электрода.

Несмотря на падение электропроводности полимерной пленки за счет увеличения ее толщины, возрастание 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 (рисунок 3.14).



1. – 1,5 мкл, 2 – 2,5 мкл, 3 – 3,5 мкл, 4 – 5 мкл полимерной композиции на поверхности РЗГПЭ

Рисунок 3.13 – Зависимость анодных токов ртути от концентрации ТФАНг в растворе полимера ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг



1 – Cd²⁺, 2 – Pb²⁺, 3 – Cu²⁺

Рисунок 3.14 – Влияние объема полимерной композиции (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг) на анодные токи деполяризаторов. ($C_{Cd}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Pb}=3 \cdot 10^{-7}$, $C_{Cu}=1 \cdot 10^{-7}$, фон-0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0,1 моль/дм³ HCl pH 3,0)

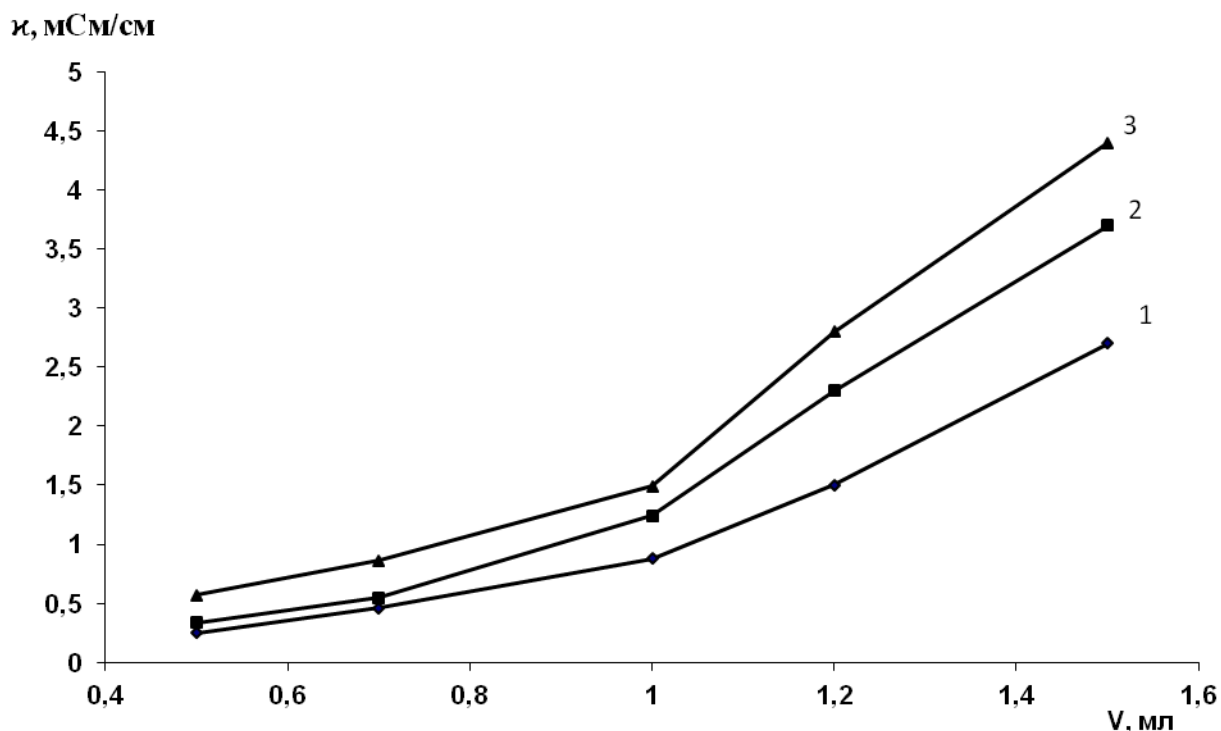
Выход на предел зависимостей анодного тока определяемых элементов и анодного тока ртути от объема полимерной капли свидетельствует о том, что в электрохимическом процессе на поверхности графитовой подложки принимают участие ионы ртути, находящиеся в непосредственной близости от графитовой поверхности.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальное соотношение объема сополимера (мкл) состава ММА:МАК 6:1+ТФАНг 0,1 моль/кг (вязкость 200 мПа·с) к поверхности электрода (мм²) составляет – 2:1.

3.5 Влияние вязкости раствора композиции на свойства РЗГПЭ

Кроме вышеперечисленных факторов, определяющее влияние на электропроводность образуемых пленочных систем оказывает вязкость исходных растворов сополимеров. Вязкость раствора полимера варьировали, добавляя к 0,05 г сополимера различное количество растворителя (ДМФА): от 0,5 до 1,5 см³.

С уменьшением вязкости, при равном объеме наносимой композиции, уменьшается количество сополимера на поверхности электрода, следовательно, увеличивается поверхность электрода, на которой возможно протекание электрохимических процессов. Одновременно образующая полимерная матрица имеет менее плотную структуру, что при одинаковом объеме сополимера делает межфазовую поверхность электрод/полимер более доступной, в результате чего происходит увеличение электропроводности полимерной пленки (рисунок 3.15).



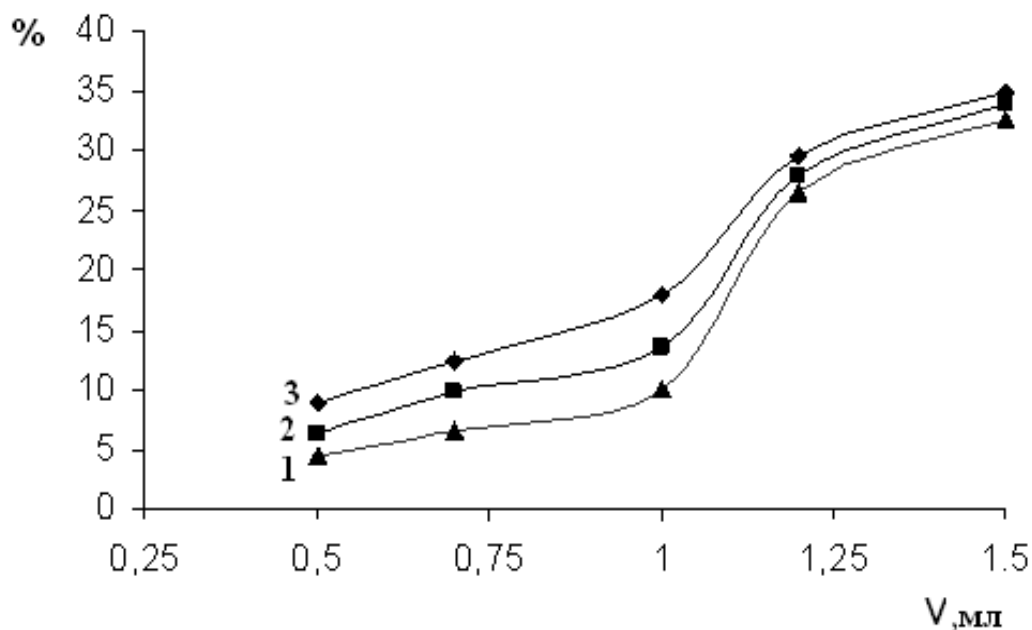
1 – MMA:MAK 3:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 9:1

Рисунок 3.15 – Влияние объема растворителя в составе полимерной композиции на электропроводность пленочных полимерных электродов. ГЭ, нанесено 3,5 мкл. (введено 0,1 моль/кг ТФАНg)

Существует связь между толщиной образующейся полимерной пленки и вязкостью композитного раствора. Так, с увеличением вязкости раствора полимера появляется возможность получить более толстые пленки на поверхности электрода без отрыва от поверхности подложки избытка раствора в процессе коагуляции раствора полимера в фоновом электролите.

С увеличением вязкости композитного материала выход ртути 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 (вплоть до 40 % от общего количества ионов ртути, содержащихся в полимерной композиции на поверхности графитового электрода), при этом влияние карбоксильных групп становится минимальным (рисунок 3.16). Избыточная диффузия ионов ртути в фоновый

электролит, как и уменьшение диффузии ионов ртути в результате увеличения вязкости и количества метакриловой кислоты, приводит к уменьшению концентрации ртути на границе раздела фаз графит/полимер. В результате указанного процесса уменьшается количество образующихся микроцентров ртути, что негативно скажется на чувствительности анализа и разделении АС определяемых элементов.



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

Рисунок 3.16 – Влияние количества растворителя на относительное количество ионов Hg^{2+} , перешедших в фоновый электролит 0,1 моль/дм³ KNO_3 . (ДМФА, 0,1 моль/кг ТФАНg (II))

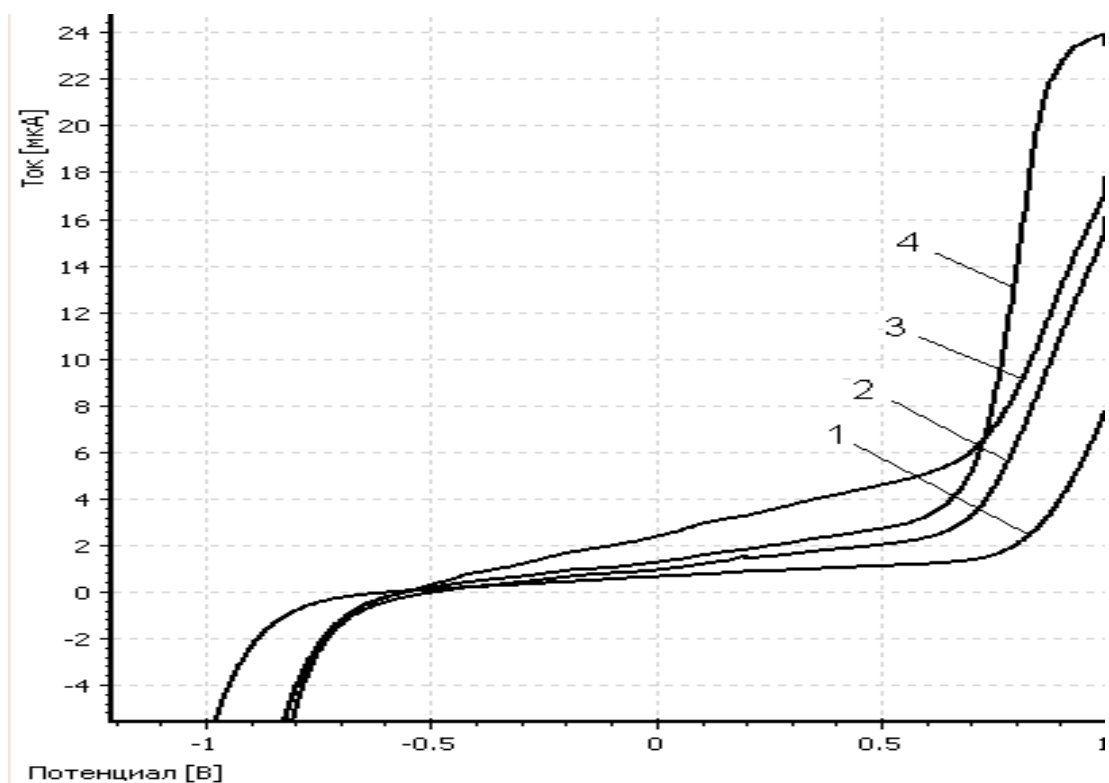
Динамическая вязкость раствора состава MMA:MAK 6:1 до и после добавления ТФАНg (II) представлена в таблице 3.3. Из полученных данных можно заключить, что с увеличением концентрации растворителя не происходит полиэлектролитного набухания сополимера, характерного для растворов полиэлектролитов. Данный эффект можно объяснить тем, что количество диссоциирующих групп в сополимере небольшое, кроме того, используется растворитель с апротонными свойствами. При добавлении соли ртути происходит падение вязкости раствора полимера за счет сшивки полимерных цепей двухвалентными катионами ртути и увеличения

диссоциации карбоксильных групп звеньев сополимера. Так как композиционный раствор в дальнейшем наносили на поверхность электродов в виде капли определенного объема, то объемную концентрацию ТФАНг в изучаемых составах сохраняли постоянной (исходя из концентрации 0,1 моль ТФАНг/кг полимера).

Таблица 3.3 – Влияние концентрации сополимера на вязкость, электропроводность и выход ионов ртути в фоновый раствор.

Объем ДМФА на 0,05 г сополимера	ММА:МАК 6:1		ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг 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

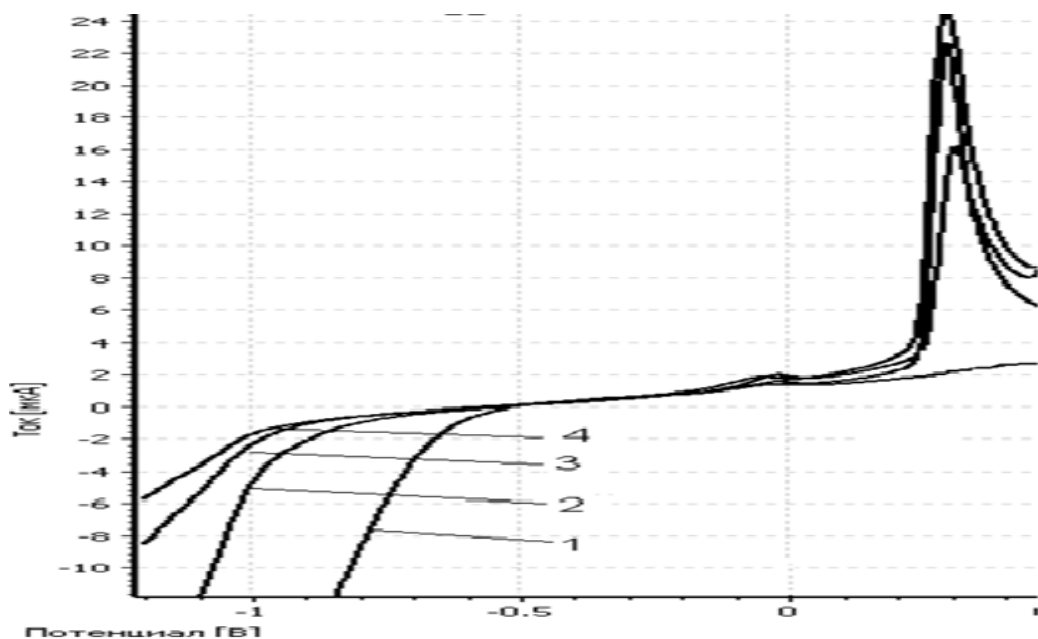
Нанесение полимерной пленки на поверхность графитовой подложки приводит к незначительному увеличению наклона базовой линии вольтамперной кривой. Наклон базовой линии вольтамперной кривой повышается с увеличением вязкости растворов полимеров (рисунок 3.17). Область потенциалов, ограниченная процессами восстановления водорода и окисления кислорода, на ГЭ больше, чем на испытуемых полимерных электродах, что может быть обусловлено повышением концентрации протонов в приэлектродной области за счет диссоциации карбоксильных групп полимера.



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

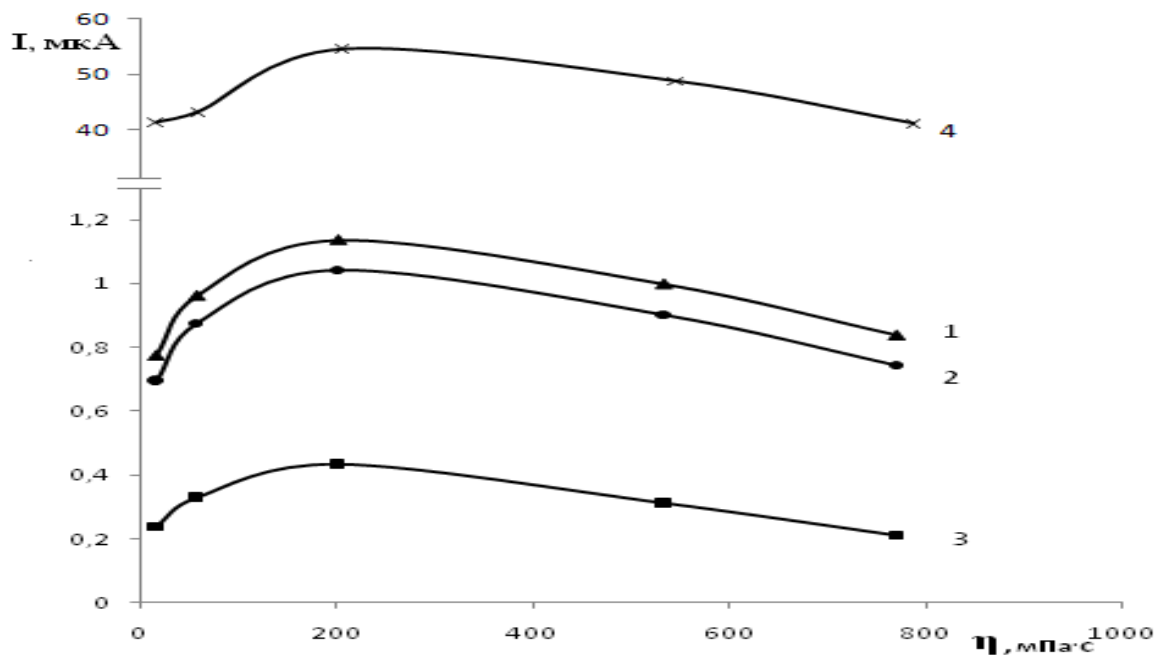
Рисунок 3.17 – Вольтамперограммы ГЭ и РЗГПЭ (3 мкл ММА:МАК 6:1) на фоне 0,1 моль/дм³ KNO₃

После введения в раствор полимера ТФАНг базовая 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 (рисунок 3.18).



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

Рисунок 3.18 – Вольтамперограммы ГЭ и РЗГПЭ (3 мкл ММА:МАК 6:1) на фоне 0,1 моль/дм³ КNO₃ после добавления ТФАНг (0,1 моль/кг)



1 – Cd²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Pb²⁺

Рисунок 3.19 – Влияние вязкости полимерного раствора (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг) на анодные токи депольризаторов на РЗГПЭ.
(Фон–0,1 моль/дм³ КNO₃+0,025 моль/дм³ НСl рН 3,0, C_{Cd}=3·10⁻⁷, C_{Pb}=3·10⁻⁷, C_{Cu}=1·10⁻⁷ моль/дм³)

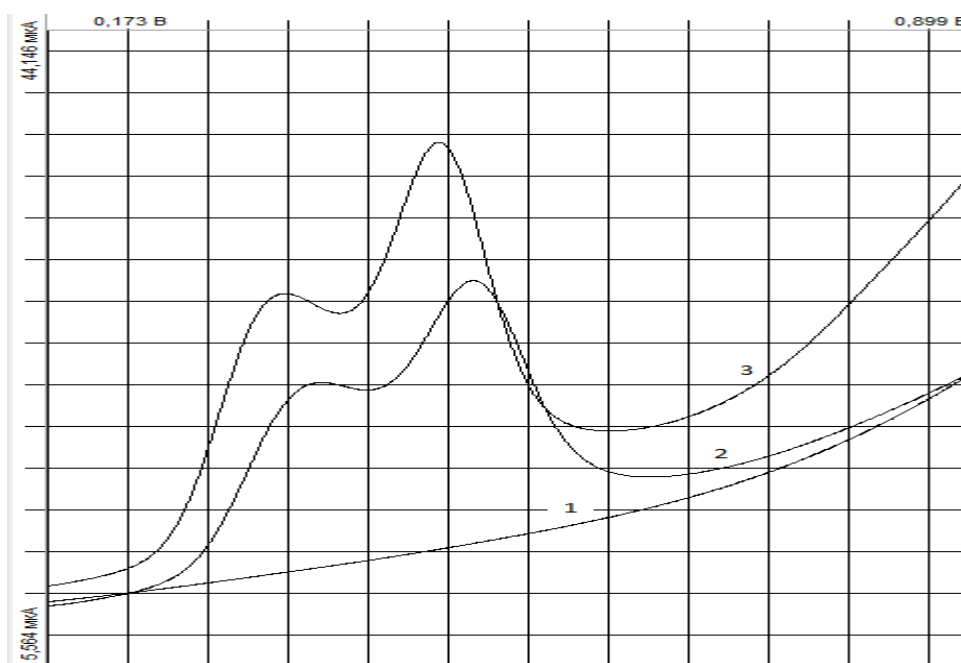
Зависимость анодных токов определяемых элементов от вязкости раствора полимера для всех изученных элементов проходит через максимум (рисунок 3.19). Также через максимум проходит величина анодного тока ртути для изучаемых составов полимерных растворов. Поэтому можно предположить, что при изменении вязкости полимерного раствора определяющее влияние на сигнал кадмия, свинца и меди оказывает концентрация ртути в приэлектродной области.

3.6 Выбор подложки для формирования РЗГПЭ

На аналитические сигналы в методе ИВА влияет состояние поверхности электрода и природа материала, из которого он изготовлен, особенности процессов электролитического выделения определяемых компонентов, взаимодействие элементов на поверхности электрода, состав фонового электролита. При формировании РГЭ *in situ* ионы ртути разряжаются на дефектах поверхности электрода в виде микрокапель. Их размеры и устойчивость зависят от концентрации ртути в растворе, потенциала электролиза, способа растворения образующихся электрохимических концентратов [13]. Разработанные нами ртуть-полимерные электроды по своей природе близки к РГЭ, так как формирование ртутного микрокапельного покрытия на границе раздела фаз полимер–графит имеет много общего с аналогичным процессом, происходящим при формировании РГЭ. При формировании РГЭ *in situ* 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. Оценить устойчивость и воспроизводимость микрокапельного ртутного покрытия на ГЭ можно путем регистрации анодных пиков ртути [49].

Формирование РГЭ проводили *in situ* из растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-3}$ г/дм³ ртути (II). В качестве подложки для формирования ртутных электродов применяли: ИГЭ1, ИГЭ2, УЭ. В качестве фоновых электролитов были выбраны:

- нейтральный фоновый электролит нитрата калия ($0,1$ моль/дм³ KNO_3);
- кислый хлоридсодержащий фоновый электролит ($0,1$ моль/дм³ $\text{KNO}_3 + 0,025$ моль/дм³ HCl), который применяют для модификации твердых электродов ртутью [13, 49];
- раствор муравьиной кислоты ($0,38$ моль/дм³ HCOOH), наиболее распространенный фоновый электролит при определении тяжелых металлов с использованием фотохимического способа удаления кислорода;
- цитратный буферный раствор (рН 3,0) – фоновый электролит, позволяющий проводить фотодезактивацию растворенного кислорода и одновременно поддерживать оптимальное значение рН в случае использования РЗГПЭ (см. гл 3.7).



1 – Фон, 2 – $C_{\text{Hg}} = 0,5 \cdot 10^{-3}$ г/л, 3 – $1,0 \cdot 10^{-3}$ г/л

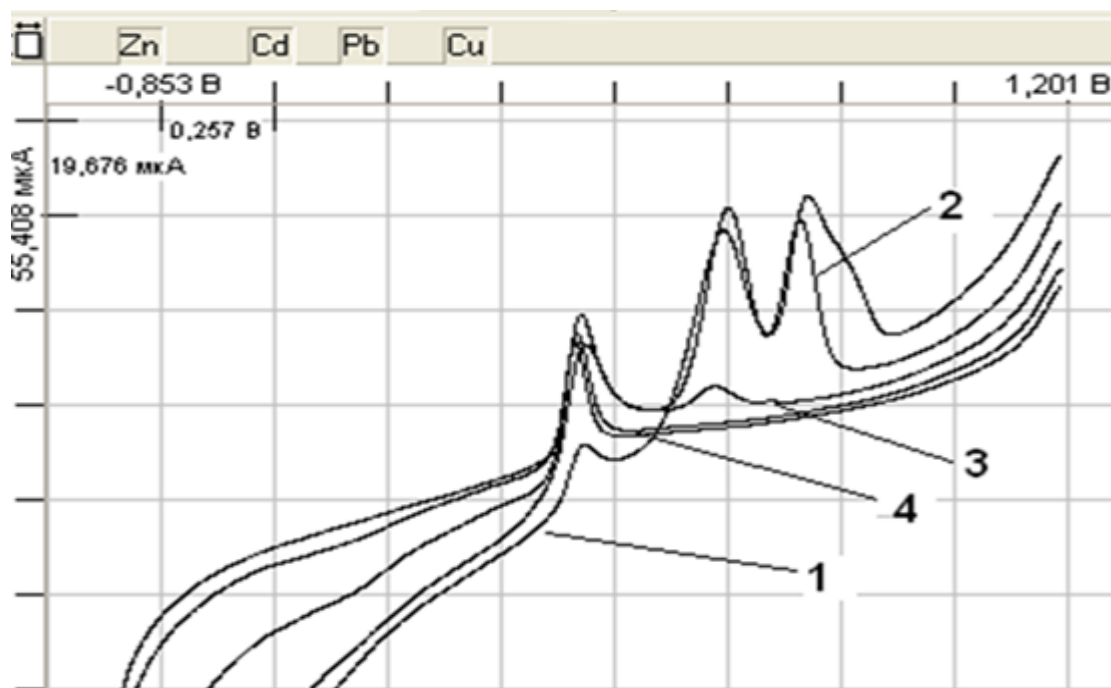
Рисунок 3.20 – Аналитический сигнал ртути на фоне $0,1$ моль/дм³ KNO_3 на ИГЭ2 ($E_{\text{H}} = -1,3$ В, $E_{\text{K}} = 0,8$ В, $v = 90$ мВ/с)

На нейтральном фоне нитрата калия при регистрации сигнала на всех изучаемых электродах анодный сигнал ртути проявляется в виде двух пиков при потенциалах $0,315 \pm 0,05$ и $0,456 \pm 0,05$ В (рисунок 3.19). Пик при $0,456$ В больше первого в 1,5 раза в среднем. На рисунке 3.20 приведены изменения значения тока при $E_p = 0,456$ В. На остальных кислых фоновых электролитах сигнал ртути регистрируется одним пиком. Потенциалы пиков ртути на разных электродах и фоновых электролитах приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Потенциалы пиков ртути на РГЭ на различных фонах ($n=5$)

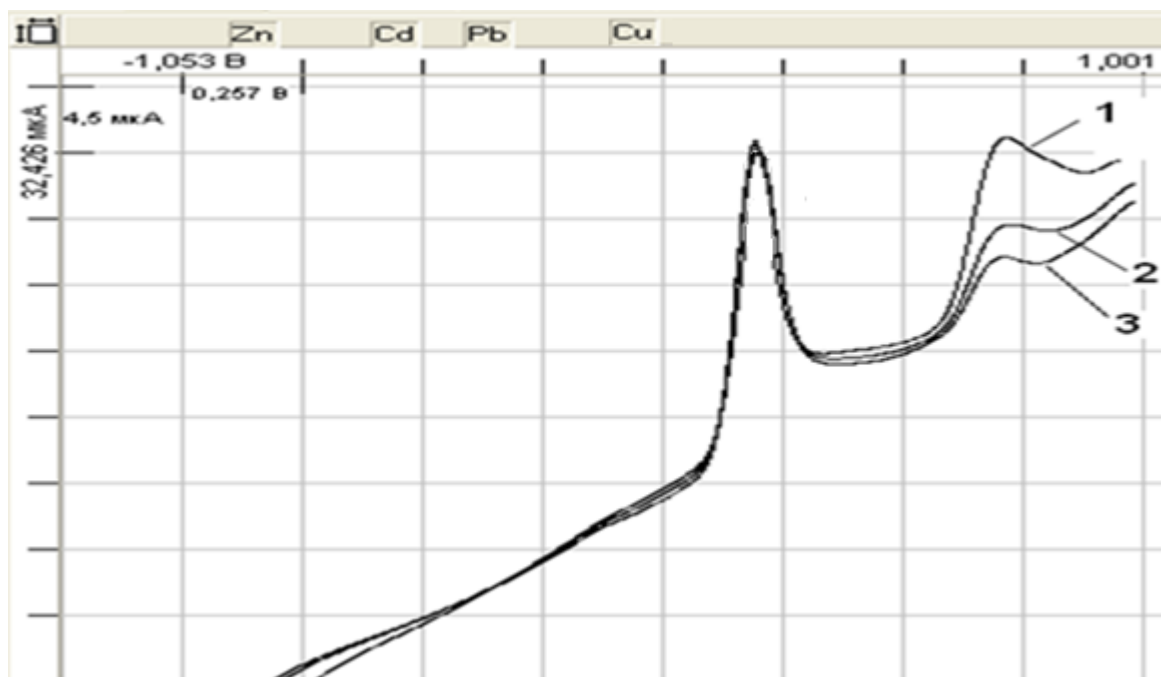
Фон	Среднее E_p , В.		
	ИГЭ1	ИГЭ 2	УЭ
$0,1$ моль/дм ³ KNO_3	Пик 1: $0,315$ Пик 2: $0,416$	Пик 1: $0,32$ Пик 2: $0,45$	Пик 1: $0,305$ Пик 2: $0,420$
$0,1$ моль/дм ³ $KNO_3 + 0,025$ моль/дм ³ HCl	$0,17$	$0,19$	$0,13$
$0,38$ моль/дм ³ $HCOOH$	$0,31$	$0,275$	$0,29$
$0,1$ моль/дм ³ $Na_3C_6H_5O_7 + 0,1$ моль/дм ³ HCl pH $3,0$	$0,253$	$0,21$	$0,27$

При модификации ГЭ полимерным ртутьсодержащем композитным раствором на границе раздела фаз электрод/раствор протекают более сложные процессы. После погружения РЗГПЭ в фоновый раствор и незамедлительной регистрации вольтамперограммы в области потенциалов от $-1,3$ до $0,8$ В сигнал ртути на первых 2–3 вольтамперограммах регистрируется тремя пиками, затем двумя и после проведения 4–5 регистраций вольтамперных кривых одним пиком на всех изучаемых фоновых электролитах (рисунок 3.21). Появление дополнительных пиков и их исчезновение можно объяснить тем, что в начальный момент времени после погружения электрода в раствор пленка имеет в составе значительное количество ДМФА и электрохимический процесс некоторое время протекает в смеси ДМФА-водный фоновый электролит.



1 – 4 очередность регистрации вольтамперограмм

Рисунок 3.21 – Анодные пики ртути на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1+ТФАНг 0,1 моль/кг, $E_n = -1,3$ В, $E_k = 0,8$ В, $v = 90$ мВ/с, фон 0,1 моль/дм³ KNO_3 + 0,025 моль/дм³ HCl)



1 – 3 очередность регистрации вольтамперограмм

Рисунок 3.22 – Анодные пики ртути на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1+ТФАНг 0,1 моль/кг, фон 0,1 моль/дм³ KNO_3 + 0,025 моль/дм³ HCl , $E_{\text{э}} = -1,4$ В, $t_{\text{э}} = 90$ с).

После окончания процесса коагуляции полимерного раствора пик ртути имеет классическую форму, поэтому формировать ртутное покрытие на РЗГПЭ предпочтительнее, выдержав электрод в фоновом электролите 250–300 с. В методике анализа токсичных металлов обычно это время занимает стадия подготовки фонового раствора УФ-облучением с целью удаления растворенного кислорода. Следовательно, вносить изменения в разработанные методики нет необходимости.

При формировании РГЭ модификация поверхности ад-атомами ртути ИГЭ1 и ИГЭ2 на всех фоновых электролитах наступает относительно быстро, о чем можно судить по анодным токам ртути (рисунок 3.23–3.26). Последовательное увеличение токов ртути вызвано неполным растворением ртути с поверхности в ходе регистрации вольтамперограмм. Наибольший рост пиков ртути проявляется на фоне 0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl. По всей видимости это связано с образованием каломели на поверхности ГЭ. На фоне 0,38 моль/дм³ HCOOH пики ртути постепенно снижаются в результате восстановления ионов ртути до металла и соответственно уменьшения концентрации ртути в фоновом растворе.

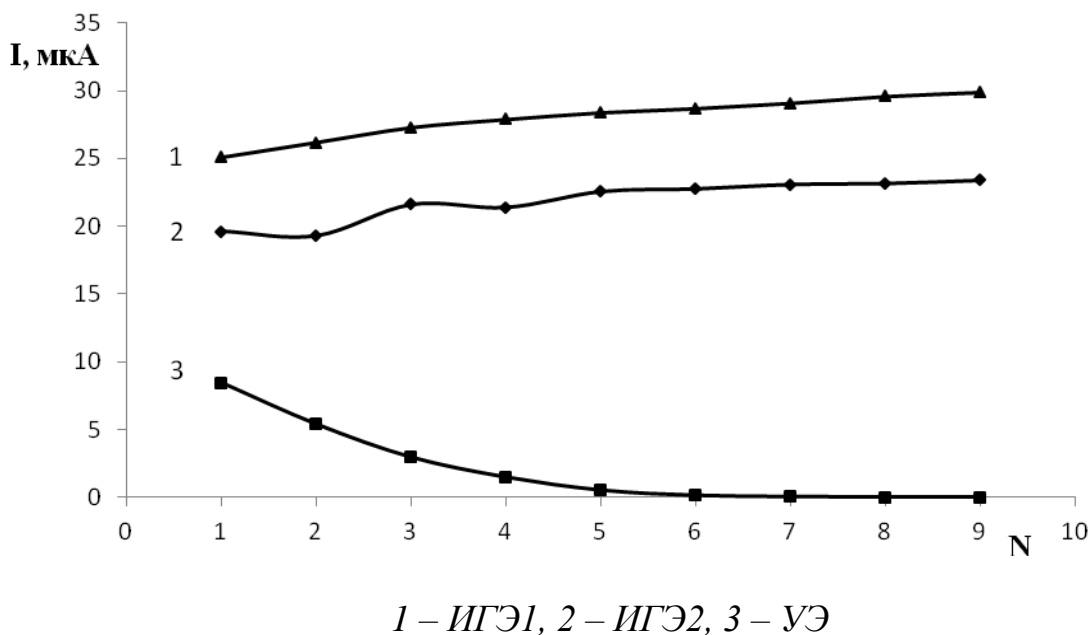
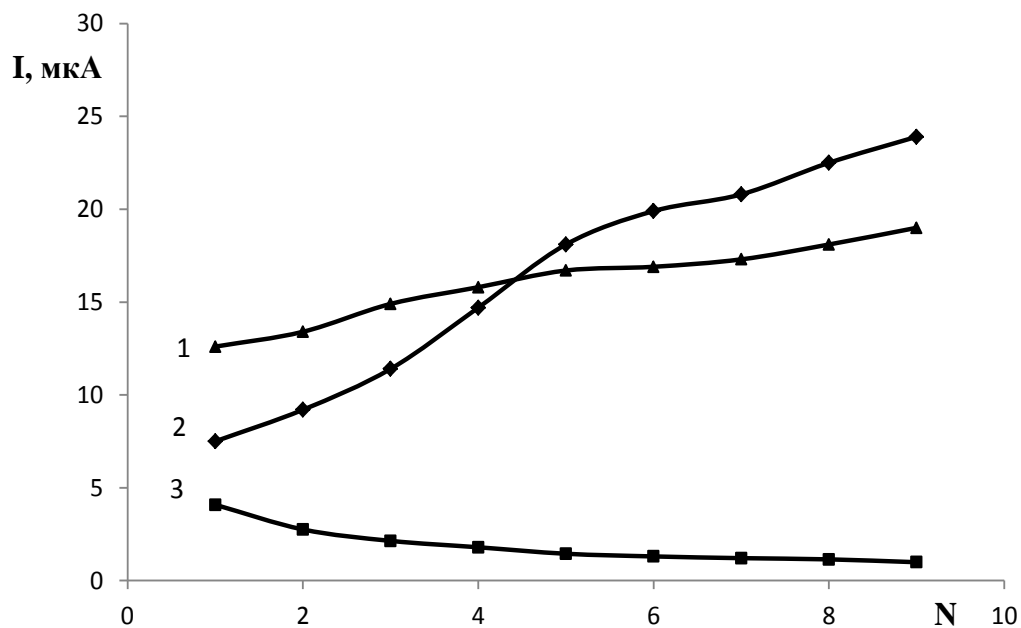
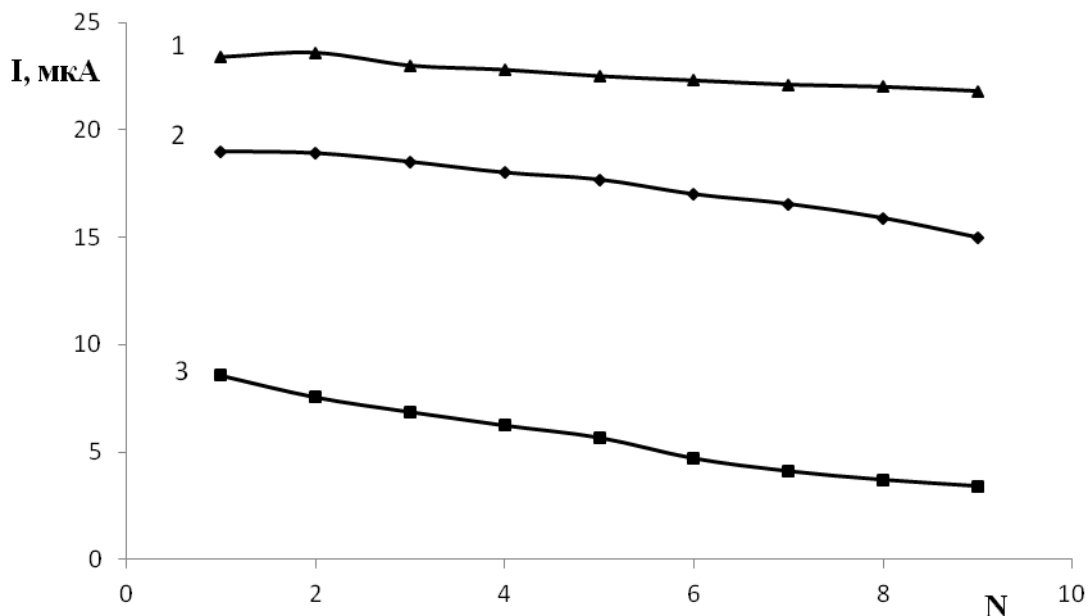


Рисунок 3.23 – Зависимость анодного тока ртути на РГЭ на фоне 0,1 моль/дм³ KNO₃ от количества циклов развертки потенциала ($E_n = -1,3$ В, $E_k = -1,3$ В, $v = 90$ мВ/с)



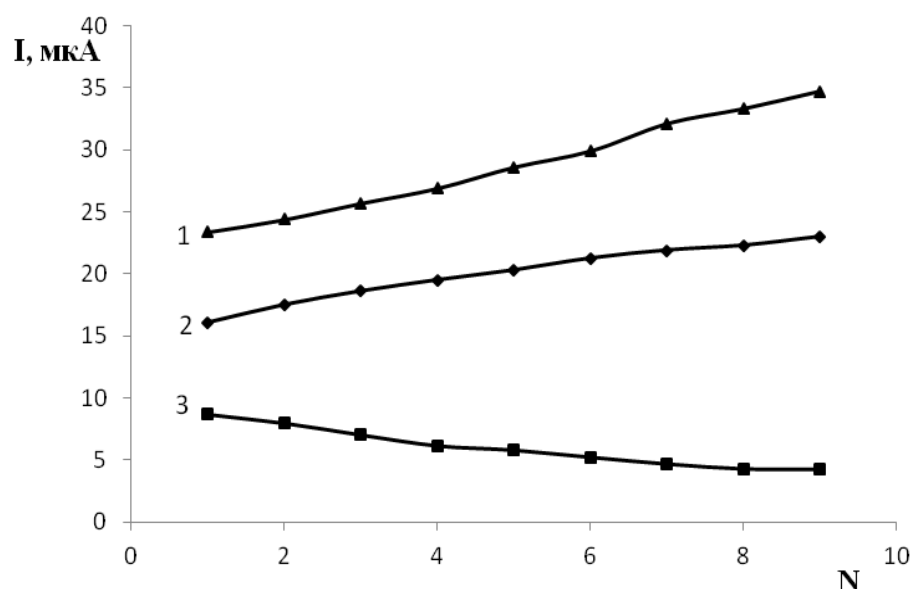
1 – ИГЭ1, 2 – ИГЭ2, 3 – УЭ

Рисунок 3.24 – Зависимость анодного тока ртути на РГЭ на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3 + 0,025 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ от количества циклов развертки потенциала ($E_H = -1,3 \text{ В}$, $E_K = -1,3 \text{ В}$, $v = 90 \text{ мВ/с}$)



1 – ИГЭ1, 2 – ИГЭ2, 3 – УЭ

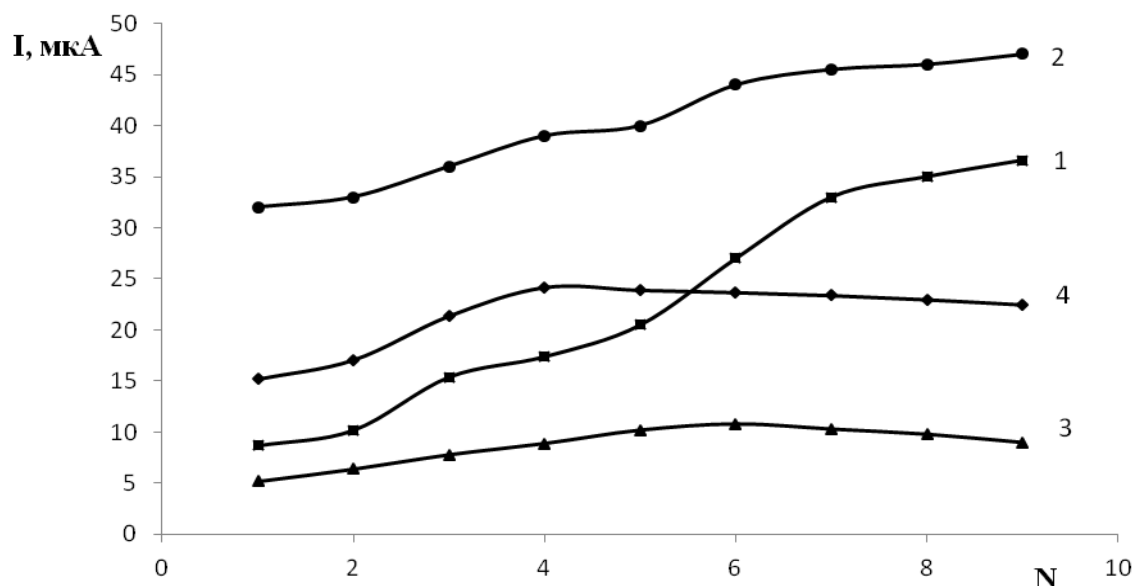
Рисунок 3.25 – Зависимость анодного тока ртути на РГЭ на фоне $0,38 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCOOH}$ от количества циклов развертки потенциала ($E_H = -1,3 \text{ В}$, $E_K = -1,3 \text{ В}$, $v = 90 \text{ мВ/с}$)



1 – ИГЭ1, 2 – ИГЭ2, 3 – УЭ

Рисунок 3.26 – Зависимость анодного тока ртути на РГЭ на фоне $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ pH 3,0 от количества циклов развертки потенциала ($E_n = -1,3 \text{ В}$, $E_k = -1,3 \text{ В}$, $\nu = 90 \text{ мВ/с}$)

Способность акрилового сополимера координировать и стабилизировать ртутные микрочастицы демонстрирует зависимость анодного тока ртути от числа разверток на УЭ. В отличие от РГЭ формируемого *in situ* (рисунок 3.23–3.26) в случае РЗГПЭ сформированного на основе подложки данного электрода не наблюдается резкого падения анодного тока ртути на изучаемых фоновых электролитах (рисунок 3.27). На нитратных фонах наблюдается непрерывный рост сигнала ртути. На фонах органических кислот повышение анодного тока в течение первых 4–5 циклов регистрации вольтамперных кривых, в первую очередь, связано с процессом коагуляции раствора полимера и перестройкой структуры полимерной матрицы в фоновом электролите. После чего идет небольшое уменьшение пика ртути, за счет восстановительных свойств органических кислот.



1 – 0,1 моль/дм³ KNO₃, 2 – 0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl,
 3 – 0,38 моль/дм³ HCOOH,
 4 – 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0,1 моль/дм³ HCl pH 3,0

Рисунок 3.27 – Зависимость анодного тока ртути, регистрируемого на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНg) на подложке УЭ, от числа циклов на различных фоновых электролитах ($E_n = -1,3$ В, $E_k = -1,3$ В, $v = 90$ мВ/с)

Наименьшие значения анодного тока ртути на РЗГПЭ регистрируется на фоне муравьиной кислоты. Коагуляция полимерного композитного раствора в среде такого сильного восстановителя как муравьиная кислота, приводит к образованию металлической ртути в объеме полимерной пленки, а не на межфазной поверхности графит/полимер, кроме того, в данном фоновом электролите образуются жесткие, хрупкие, малопористые пленки.

При формировании РЗГПЭ важным фактором является адгезия полимерной пленки к подложке, что в целом определяет устойчивость образующейся ртутной системы микроэлектродов. При механическом воздействии полимерные пленки на поверхности ИГЭ1 обладают наилучшей устойчивостью.



Рисунок 3.28 – Фотография поверхности УЭ, полученная методом электронной сканирующей микроскопии

Небольшие шероховатости ИГЭ, УЭ и СУЭ не способствуют получению полимерных пленок, способных выдерживать длительное применение в изучаемых фоновых электролитах.

Для сравнения на рисунках 3.28 и 3.29 приведены фотографии поверхности электродов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что на поверхности ИГЭ1, даже после шлифовки электрода, большое количество чешуйчатых дефектов структуры, способных прочно удерживать полимерные пленки.

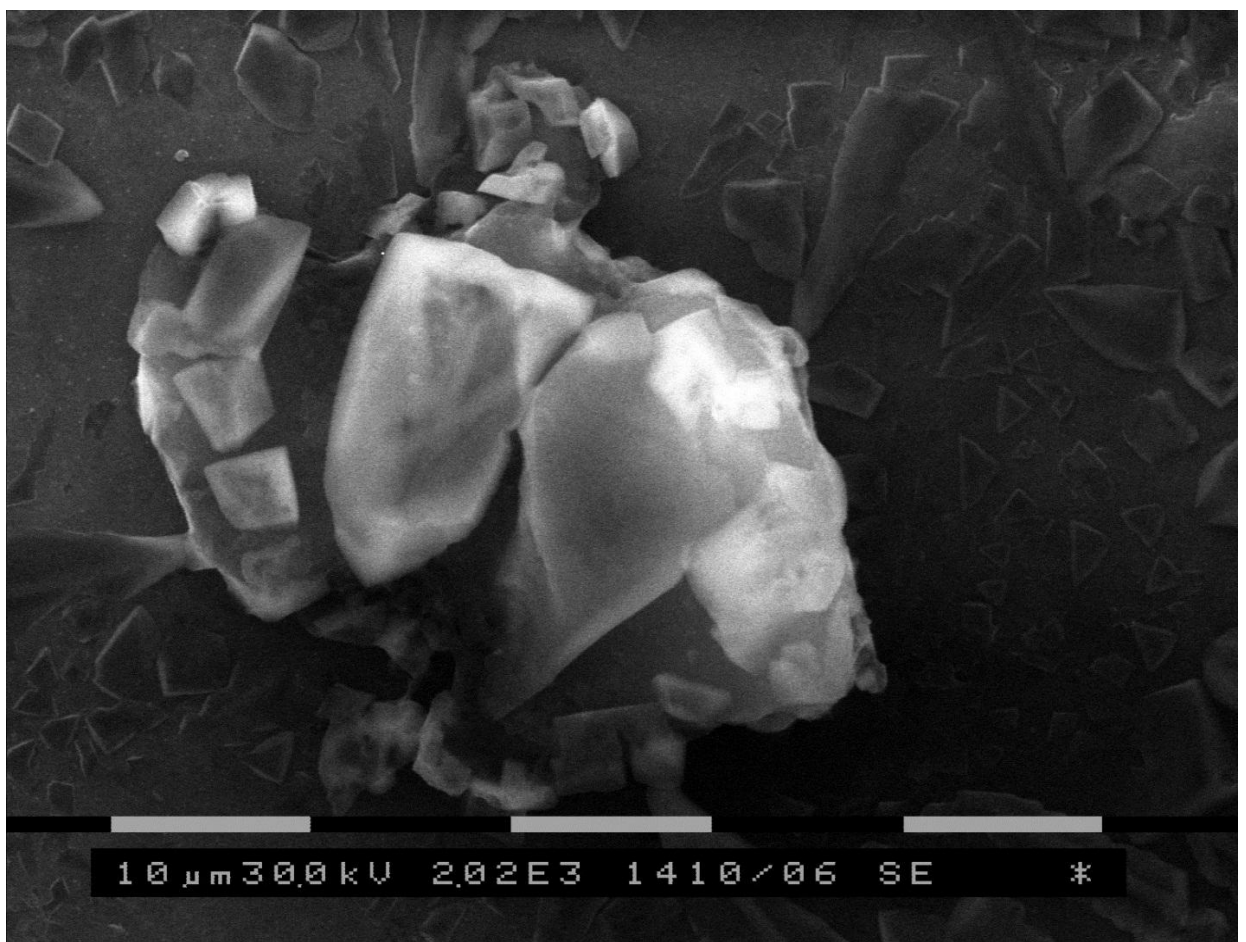
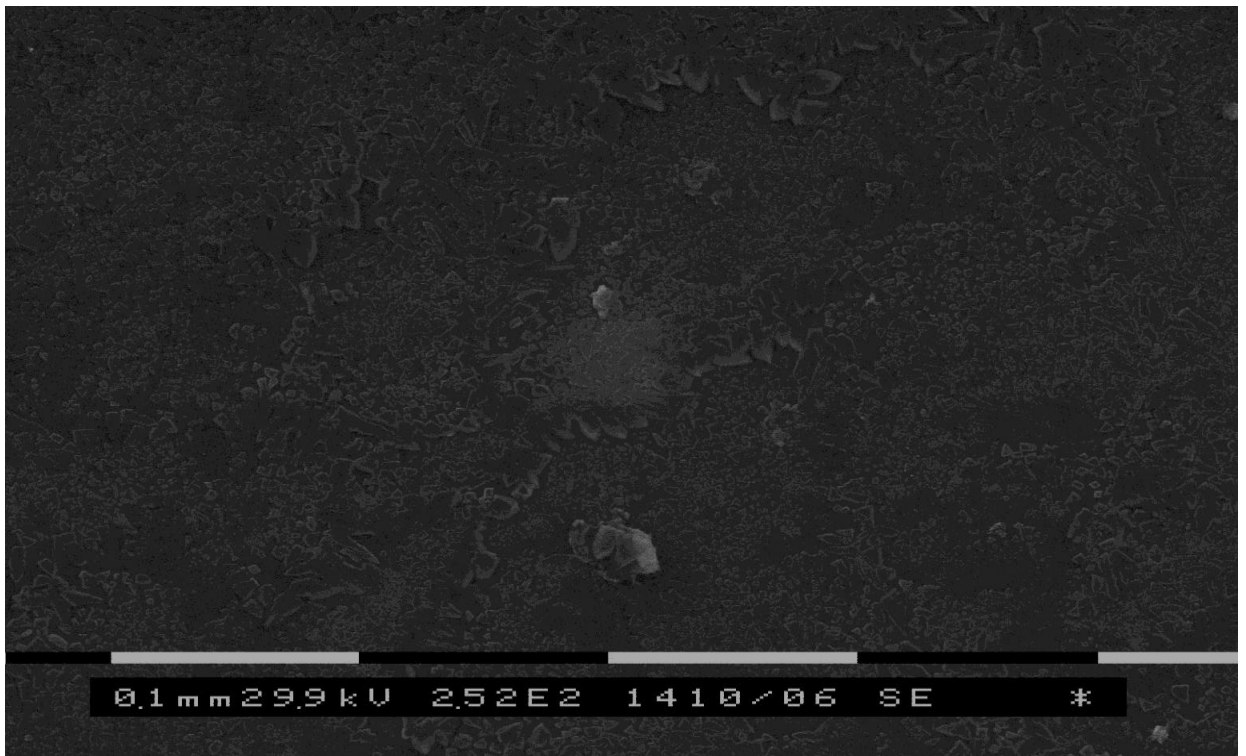
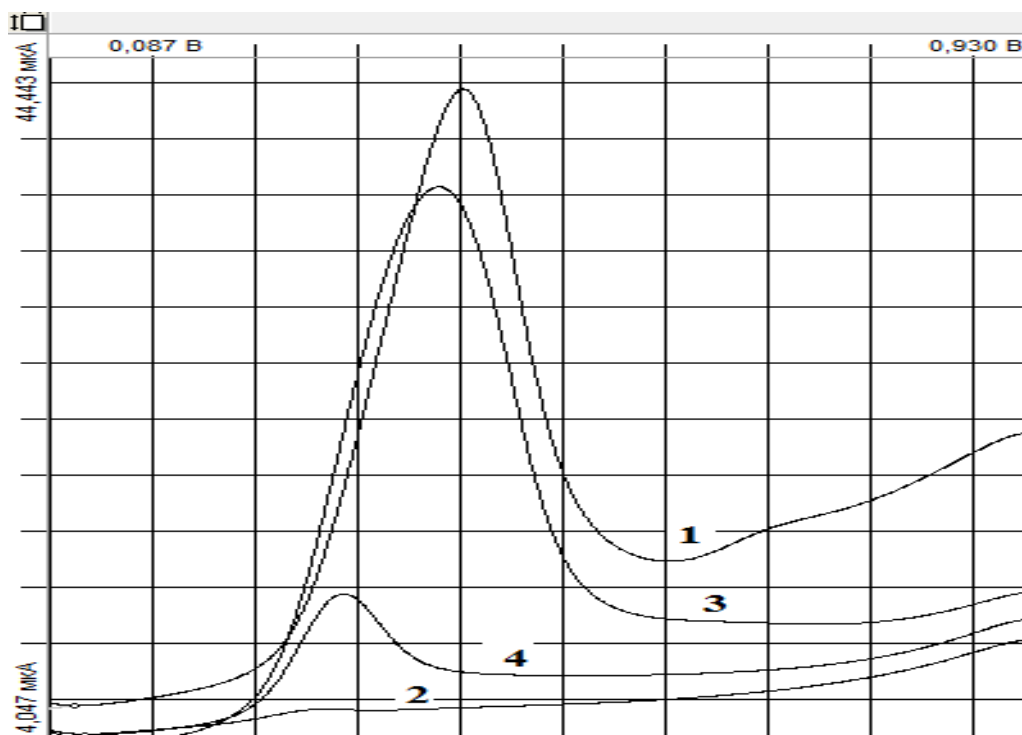


Рисунок 3.29 – Фотографии поверхности ИГЭ1, полученные методом электронной сканирующей микроскопии

Косвенным показателем лучшей адгезии полимерных пленок на ИГЭ1 может служить минимальный остаточный анодный пик ртути после удаления полимерной пленки с поверхности подложки (рисунок 3.30). Прочная связь между подложкой и полимерной пленкой приводит к почти полному удалению восстановившейся в процессе электролиза ртути после снятия полимерного покрытия. Поэтому в дальнейшем исследования проводили на ИГЭ1.



1,2 – ИГЭ1, 3,4 – ИГЭ2

Рисунок 3.30 – Анодные сигналы ртути на РЗГПЭ (1 и 3) и после отрыва полимерной пленки состава ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг (2 и 4). (фон-0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, E₀= -1,4 В, t₀=60 с)

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 (рисунок 3.31). Поэтому от использования данных электродов пришлось отказаться.



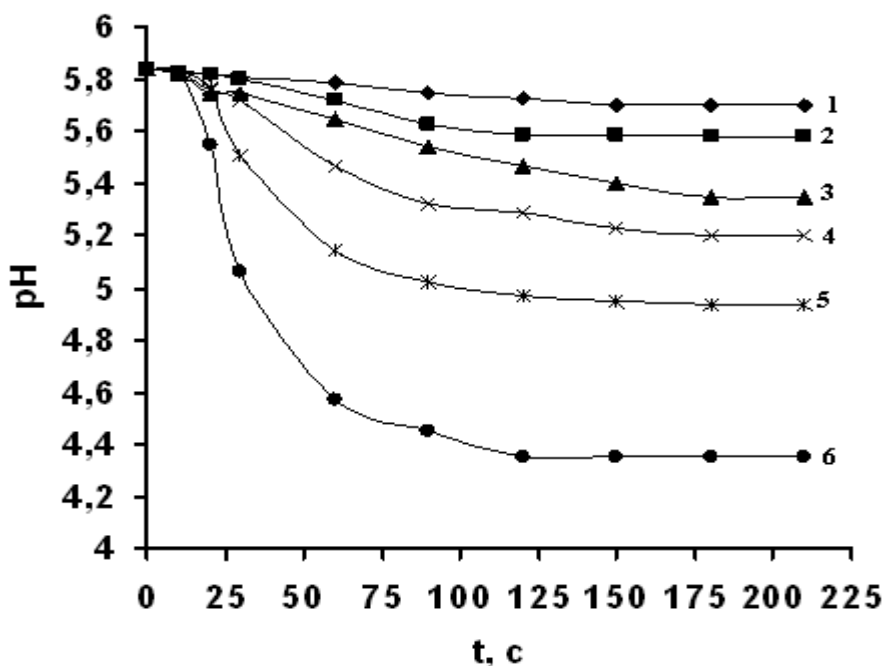
Рисунок 3.31 – Фотография поверхности графит-полимерного электрода. Соотношение графитового порошка к мономеру ММА 50:50 %

Таким образом, по совокупности свойств оптимальным ГЭ для использования в качестве подложки при формировании РЗГПЭ является ИГЭ1.

3.7 Влияние pH на формирование РЗГПЭ

При погружении электрода с нанесенной каплей полимера в водный раствор, pH фонового электролита меняется, т. к. используемый полимер имеет в своей структуре звенья метакриловой кислоты, способные к диссоциации. Кроме того, кислотные свойства в результате гидролиза проявляет трифторацетат ртути. Изучение данного процесса важно при использовании полимерных электродов в нейтральных, либо щелочных электролитах, для определения чувствительных к pH элементов, а также для понимания процесса коагуляции полимера в водной среде и стабилизации пленочных систем на графитовой подложке. Видно (рисунок 3.32), что

увеличение количества метакриловой кислоты в сополимере приводит к понижению рН раствора, но больший вклад в уменьшение рН 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.

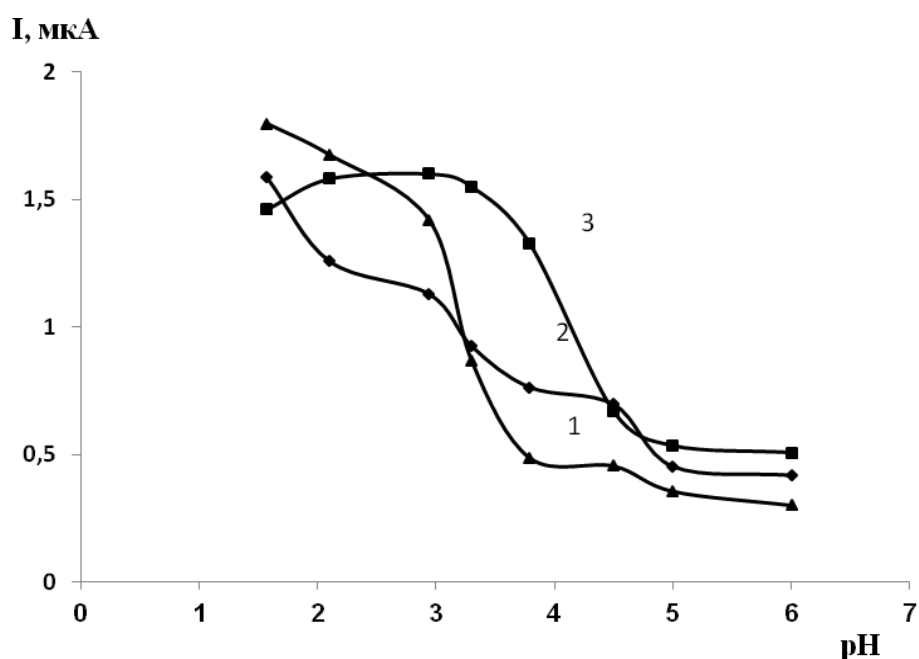


1 – MMA:MAK 9:1, 2 – MMA:MAK 6:1, 3 – MMA:MAK 3:1, 4 – MMA:MAK 6:1+0,05 моль/кг ТФАНг, 5 – MMA:MAK 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг, 6 – MMA:MAK 6:1+0,5 моль/кг ТФАНг.

Рисунок 3.32 – Изменение рН раствора KNO_3 объемом 5 см^3 после погружения пленочного электрода от времени

Стабилизация рН в среднем наступает через 125 секунд после погружения электрода в фоновый электролит. Учитывая тот факт, что за это же время происходит стабилизация электропроводности полимерных пленок (рисунок 3.5 и 3.7) можно предположить, что через 130–150 с после погружения электрода в фоновый электролит процесс коагуляции завершается и в дальнейшем полимерные пленки не претерпевают значительных изменений.

Аналитические сигналы цинка, кадмия, свинца и меди в высокой степени зависят от рН раствора, кроме того, рН влияет на обменные процессы, протекающие в порах полимерной пленки. Для поддержания постоянства рН необходимо использование буфера с оптимальной для данной композиции рН. На рисунке 3.33 показано влияние рН цитратного буферного раствора на АС деполяризаторов. Данный буферный раствор позволяет проводить при УФ облучении одновременно и дезактивацию растворенного кислорода, и разрушение нелабильных комплексов определяемых металлов.



1 – Pb²⁺, 2 – Cu²⁺, 3 – Cd²⁺

Рисунок 3.33 – Влияние рН раствора на величину анодных пиков

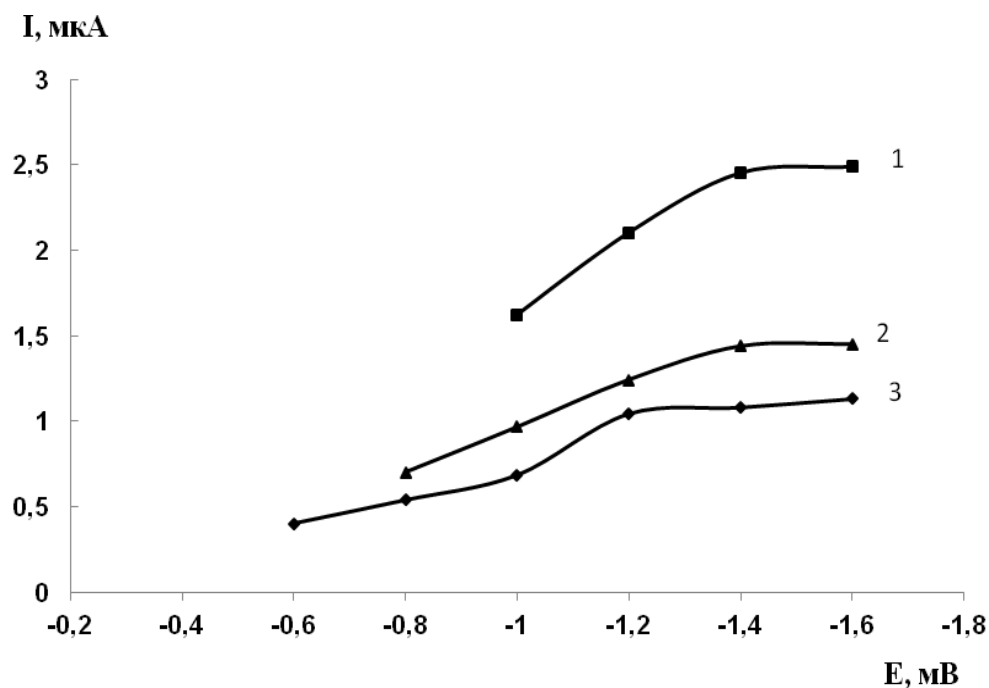
(фон – 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0.1 моль/дм³ HCl, E_э=-1,4 В, t_э=60 с, C_{Cu}=1·10⁻⁷, C_{Pb²⁺}=5·10⁻⁷, C_{Cd²⁺}=3·10⁻⁷ моль/дм³)

Таким образом, предложенный способ получения полимерных пленок методом коагуляции раствора полимера непосредственно в фоновом электролите, позволяет сформировать покрытия, обладающие приемлемой электропроводностью и устойчивостью в водных растворах. Снижение электропроводности примерно в 5 раз по сравнению с электропроводностью ГЭ обусловлено уменьшением рабочей поверхности электрода за счет

изоляции полимерной матрицей. Увеличение концентрации ТФАНг приводит к увеличению электропроводности лишь в начальный промежуток времени, после окончания процесса коагуляции полимерные пленки с разным содержанием ТФАНг имеют сравнимое значение электропроводности. Наибольшее влияние на электропроводность полимерных пленок оказывает изменение вязкости композитного раствора. При катодной поляризации электрода происходит восстановление ионов ртути с образованием микрокапельного покрытия. Большая часть введенной ртути успевает в ходе коагуляции восстановиться на границе раздела фаз графитовый электрод/полимер. Оптимальным составом для регистрации кадмия, свинца и меди является полимерный раствор состава: ММА:МАК 6:1, содержание ТФАНг 0,1 моль/кг, вязкость 200 мПа/см, коагуляция в цитратном буферном растворе pH 3,0, ИГЭ I в качестве подложки, отношение объема раствора (мкл) полимера к площади (мм²) подложки 2:1.

3.8 Электрохимические характеристики меди, свинца и кадмия

Для выбора оптимальных характеристик регистрации вольтамперных кривых для анализа кадмия, свинца и меди было проведено изучение зависимости потенциала электролиза (E_0) (рисунок 3.34), времени электролиза (рисунок 3.35), а также концентрации (рисунок 3.36) на анодные токи определяемых элементов.



1 – Cd²⁺, 2 – Pb²⁺, 3 – Cu²⁺

Рисунок 3.34 – Зависимость величины аналитических сигналов от времени электролиза (фон – 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇ + 0,1 моль/дм³ HCl pH 3,0, C_{Pb}²⁺ = 1·10⁻⁷, C_{Cd}²⁺ = 3·10⁻⁷, C_{Cu}²⁺ = 2·10⁻⁷ моль/дм³)

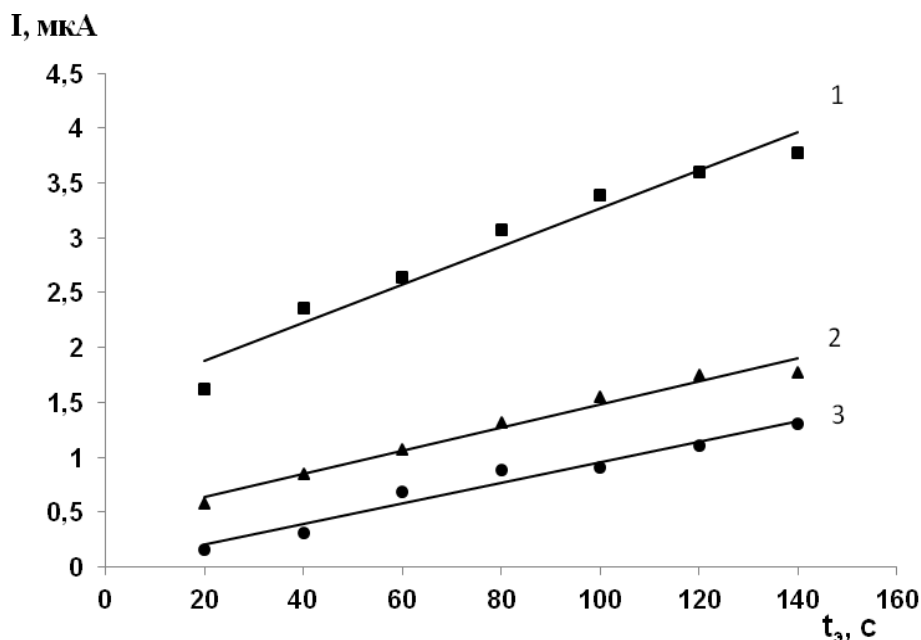
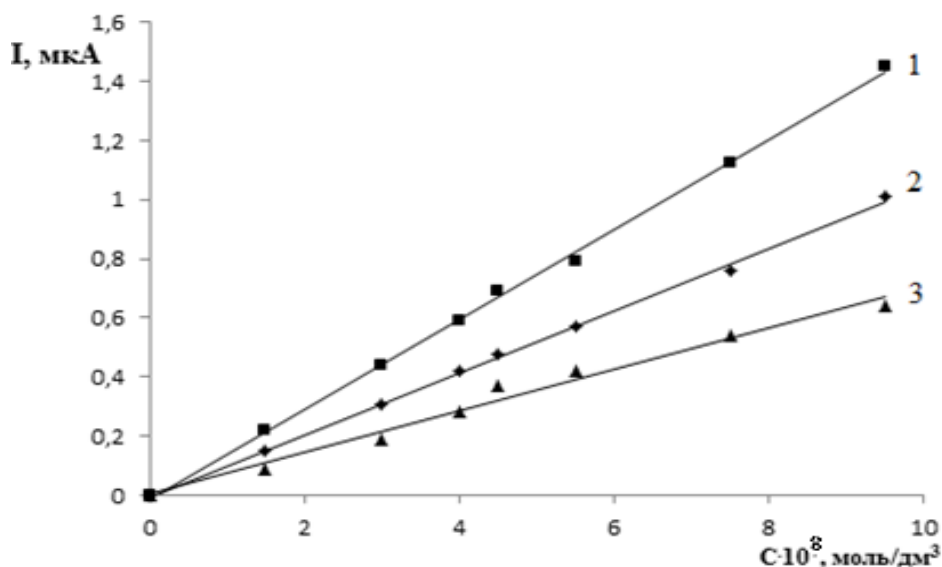


Рисунок 3.35 – Зависимость величины аналитических сигналов от времени электролиза (0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇ + 0,1 моль/дм³ HCl pH 3,0, E_э = -1,4 В, 1 – C_{Pb}²⁺ = 1·10⁻⁷, C_{Cd}²⁺ = 3·10⁻⁷, C_{Zn}²⁺ = 2·10⁻⁷ моль/дм³)

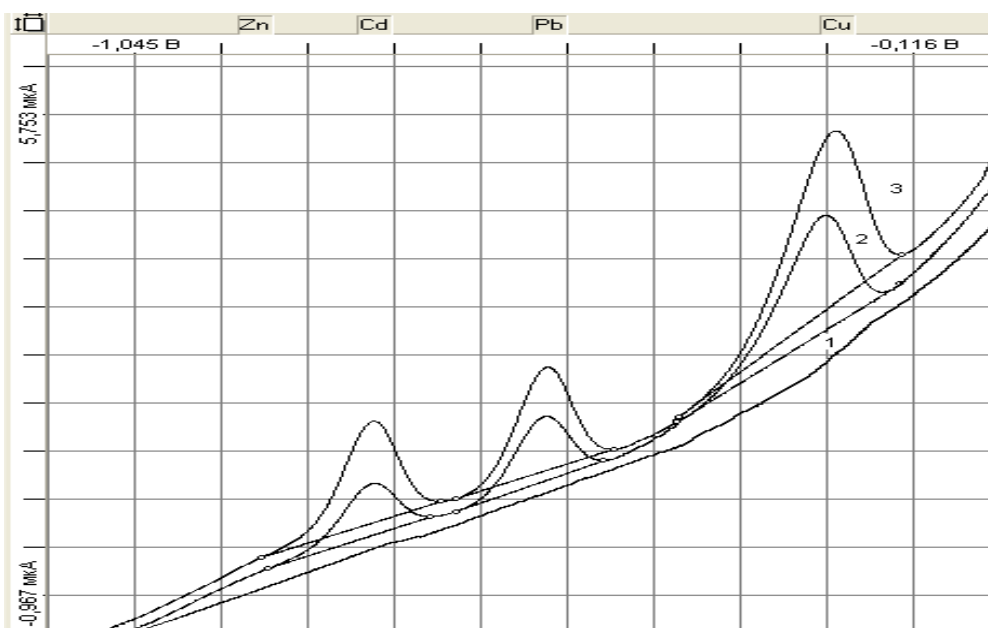


1 – Cu^{2+} , 2 – Cd^{2+} , 3 – Pb^{2+}

Рисунок 3.36 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации на РЗГПЭ (ММА:МАК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг), (фон – 0,1 моль/дм³ $Na_3C_6H_5O_7$ +0,1 моль/дм³ HCl рН 3,0, $E_э=-1,4$ В, $t_э=30$ с)

Зависимости высот анодных пиков от времени имеют прямолинейный характер. Градуировочные характеристики кадмия, свинца, меди также прямолинейны в изучаемой области концентраций. Это позволяет использовать метод добавок для оценки содержания элементов в анализируемом объекте.

На основании вышеизложенного выбраны оптимальные условия определения кадмия, свинца и меди: $E_э=-1,4$ В, фоновый электролит – 0,1 моль/дм³ $Na_3C_6H_5O_7$ +0,1 моль/дм³ HCl , время электролиза варьируется в диапазоне от 20 до 180 с. На рисунке 3.37 представлены вольтамперограммы, полученные при определении Cd, Pb, Cu на РЗГПЭ.



1 – 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0.1 моль/дм³ HCl pH 3,0, 2 – то же+2·10⁻⁸ Cd (II), 4·10⁻⁸ Pb (II), 3·10⁻⁸ Cu (II), 3 – то же, что и 2+2·10⁻⁸ Cd (II), 4·10⁻⁸ Pb (II), 3·10⁻⁸ Cu (II)

Рисунок 3.37 – Вольтамперограммы на РЗГПЭ (Eэ=-1,4 В, tэ=60 с)

В оптимальных условиях проведена проверка воспроизводимости и правильности результатов анализа растворов водопроводной и сточной воды (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – 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	±Δ _с , мг/дм ³	±Δ, мг/дм ³
Pb	0,0011	1,5·10 ⁻⁴	0,001	0,00198	1,1·10 ⁻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	9,9·10 ⁻⁵	0,0005	0,0012	8,9·10 ⁻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	1,9·10 ⁻⁴	0,001	0,0024	2,3·10 ⁻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

На основании результатов, представленных в таблице 3.5 можно заключить, что систематическая погрешность измерений отсутствует.

3.9 Исследование сорбционных свойств полимерного композитного электрода

Полимерная пленка в процессе коагуляции и замещения органического растворителя фоновым электролитом способна сорбировать внутрь объема ионы металлов. Изучение сорбции ионов металлов полимерной пленкой проводили на примере ионов кадмия, свинца и меди. Коагуляцию полимерного материала проводили непосредственно на поверхности электрода в растворе $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ KNO}_3$, с концентрацией ионов металлов в фоновом электролите 1 мг/дм^3 . Электроды ополаскивали деионизированной водой в течение 3-х секунд и помещали в электрохимическую ячейку, после чего проводили развертку потенциалов.

Увеличение времени сорбции для всех элементов (рисунок 3.38–3.40) происходит к повышению анодного тока определяемых металлов, в течение 10–15 минут процесс сорбции достигает максимального значения.

С каждой проведенной разверткой анодные токи элементов уменьшаются по экспоненциальному закону, что связано с диффузией их полимерной пленки в объем фонового электролита. После шести проведенных разверток в случае со свинцом и кадмием регистрируются минимальные значения анодных токов, ионы меди гораздо прочнее удерживаются в объеме полимерной пленки.

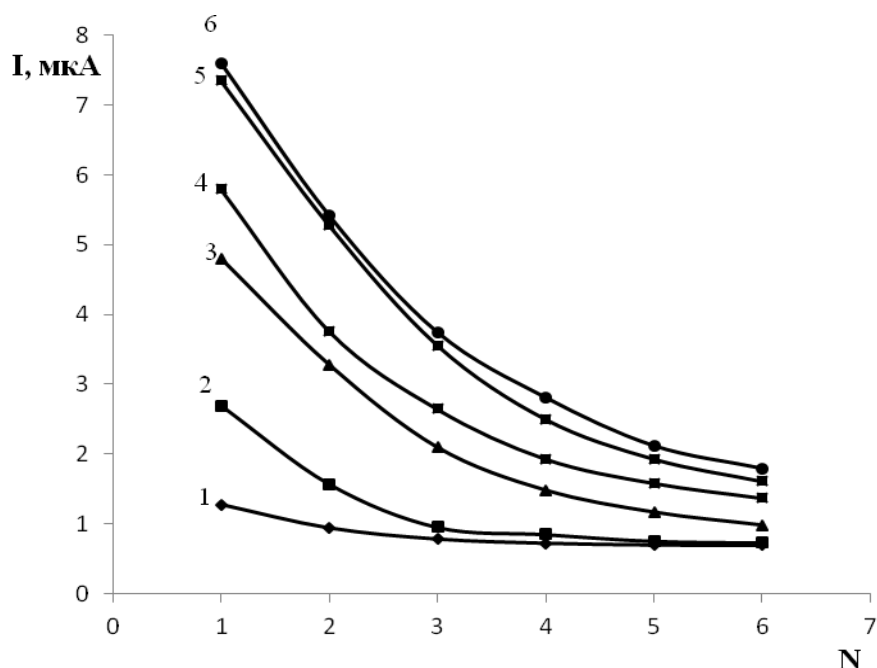


Рисунок 3.38 – Анодный ток меди в зависимости от количества регистрации вольтамперограмм после сорбции. (фон-0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, ММА:МКК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНg). 1–30, 2–60, 3–180, 4–300, 5–600, 6–900 с время сорбции.

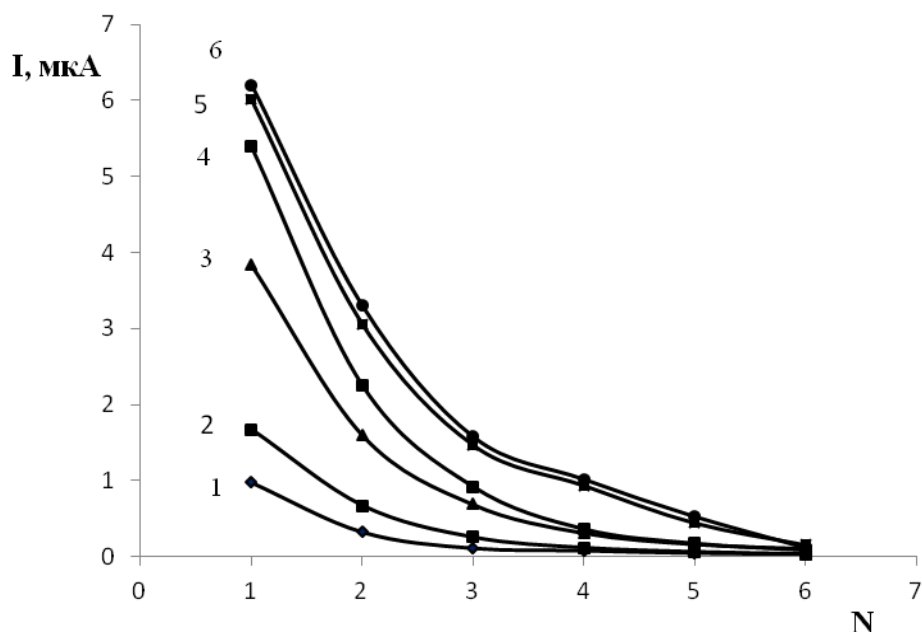


Рисунок 3.39 – Анодный ток свинца в зависимости от количества регистрации вольтамперограмм после сорбции. (фон-0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, ММА:МКК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНg). 1 – 30, 2 – 60, 3 – 180, 4 – 300, 5 – 600, 6 – 900 с время сорбции.

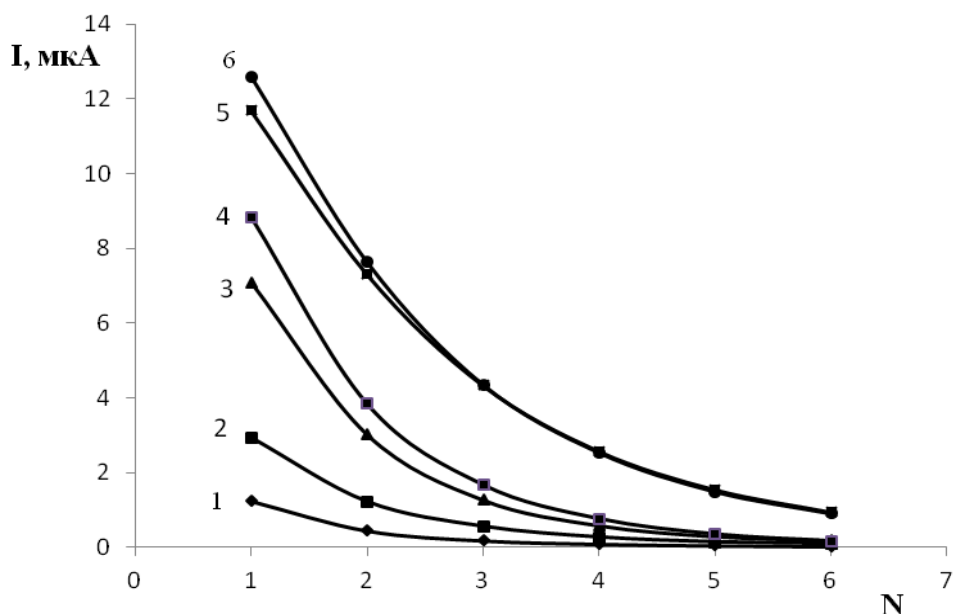
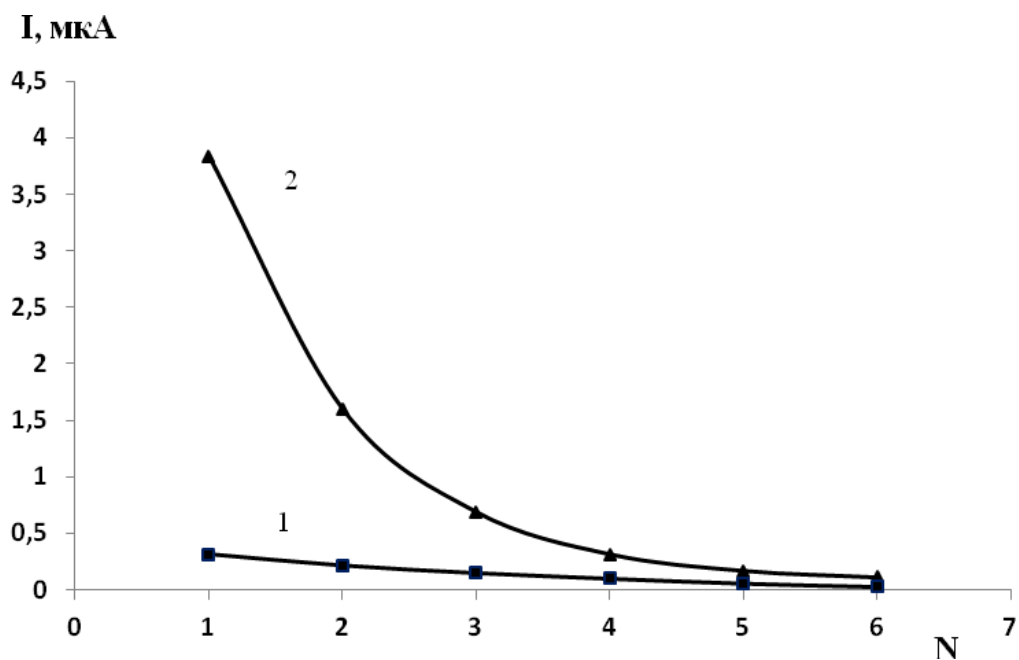


Рисунок 3.40 – Анодный ток кадмия в зависимости от количества регистрации вольтамперограмм после сорбции. (фон-0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, MMA:МКК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг). 1 – 30, 2 – 60, 3 – 180, 4 – 300, 5 – 600, 6 – 900 с время сорбции



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

Рисунок 3.41 – Анодный ток свинца в зависимости от количества регистрации вольтамперограмм после сорбции. (фон-0,1 моль/дм³ KNO₃+0,025 моль/дм³ HCl, MMA:МКК 6:1+0,1 моль/кг ТФАНг). Время сорбции 180 с

Сравнение анодных токов (рисунок 3.41) 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.

Можно предположить, 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 окажут минимальное воздействие на анодные токи и не приведут к искажению результатов анализа.

3.10 Апробация РЗГПЭ при определении тяжелых металлов в природных объектах

Тяжелые металлы относятся к числу наиболее опасных для природной среды химических загрязняющих веществ. Основным источником поступающих в организм ионов меди, свинца и кадмия является вода, при этом содержание тяжелых металлов в сточных водах непрерывно возрастает. Существуют различные способы очистки вод: механические, химические, физико-химические и биологические, но только комплексное внедрение всех методов позволит сделать этот процесс не только эффективным, но и более экономичным и экологичным. Для очистки и доочистки сточных вод в настоящее время широко используются водные макрофиты, а в Россию одним из первых в промышленных условиях апробирован и применяется водный гиацинт (*Eichhornia crassipes*). Эйхорния способна в значительных количествах накапливать тяжелые металлы и таким образом изымать данные металлы из воды, делая ее пригодной для использования. Совместно с биологическим институтом Томского государственного университета

проведено изучение потребления меди, свинца и кадмия растениями водного гиацинта в лабораторных условиях.

Для изучения качества очистки воды от тяжелых металлов растениями гиацинта была создана модельная искусственная экосистема. В качестве питательного субстрата для растений использовали талую снеговую воду, собранную в центре г. Томска, в которую дополнительно вводили соли тяжелых металлов до расчетного уровня. Высадку растений проводили из расчета: одно взрослое растение на литр очищаемой воды, покрытие водной поверхности составляло 75 %. Освещение модельных систем проводили лампами накаливания (3500 Лк) при 12 часовом световом дне. Температура воды в экспериментах +22...24 °С, окружающего воздуха +24...26 °С. В качестве контроля использован вариант без растений со снеговой водой с добавлением солей тяжелых металлов при тех же условиях, что и опытные варианты. По мере потребления воды гиацинтом и испарения с поверхности в опытных и контрольных сосудах проводили, долив дистиллированной воды до первоначального уровня.

Проведен сравнительный анализ талой воды до и после введения стандартной добавки токсичных металлов, а также воды, прошедшей биологическую очистку с помощью водного гиацинта *Eichhornia crassipes*, методом инверсионной вольтамперометрии на РЗППЭ и РПЭ электродах, а также методом ААС. Так как биомассу данных растений предполагается использовать в качестве кормовой добавки для сельскохозяйственных животных необходимо, чтобы содержание токсичных металлов не превышало уровень предельно допустимых концентраций, которые регламентируются ГОСТ Р 51095-97 и нормативным актом “Временный максимально допустимый уровень (МДУ) содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках СССР от 07.08.87, N 123-4/281-7”

Пробоподготовка и ход анализа. Минерализация пробы проводили с использованием СВЧ минерализатора "Mars". Воду объемом 1,5 см³ помещали в контейнер для минерализации, добавляли 1,0 см³ концентрированной HNO₃. Минерализацию проводили при градиенте температур от 120 до 200 °С. Биомассу растений массой 1,5 г с добавкой 1,5 см³ HNO₃ выдерживали в течение 12 часов, затем минерализовали, используя указанную выше для подготовки воды методику. По окончании цикла облучения и удаления окисных паров объем минерализата доводили до 10 см³ деминерализованной водой.

Затем в стаканчик с фоновым раствором 0,1 моль/дм³ Na₃C₆H₅O₇+0,1 моль/дм³ HCl pH 3,0, проверенным на чистоту, вносили 0,1–1,0 см³ анализируемой пробы.

На поверхность графитового электрода наносили 3,5 мкл раствора полимера состава ММА:МАК 6:1+ТФАНg 0,1 моль/кг, после чего подготовленный рабочий электрод опускали в фоновый раствор. Для удаления кислорода раствор облучали УФ в течение 5 минут, далее проводили электролиз при потенциале -1,4 В и регистрировали вольтамперограмму в области потенциалов от -1,3 до 0,1 В. Содержание элементов оценивали методом стандартной добавки.

В таблице 3.6 представлены результаты сравнительного анализа определяемых ионов металлов в снеговой воде и биомассе растений на протяжении эксперимента.

Таблица 3.6 – Результаты определения Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в снеговой воде и биомассе растений. ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа	Элемент	ИВА		ААС
		РЗГПЭ, мг/кг	РПЭ С, мг/кг	С, мг/кг
Снеговая вода	Zn	0,15±0,02	0,19±0,02	0,17±0,02
	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	Zn	15,0±1,7	15,0±1,6	16,4±1,5
	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	Zn	2,8±0,3	2,8±0,3	3,1±0,3
	Cd	0,021±0,03	0,019±0,03	0,018±0,04
	Pb	0,17±0,02	0,21±0,03	0,18±0,03
	Cu	3,2±0,3	2,9±0,3	3,0±0,2
Биомасса водного гиацинта после 10 дней роста	Zn	0,13±0,02	0,16±0,02	0,17±0,03
	Cd	0,030±0,005	0,023±0,006	0,030±0,006
	Pb	0,017±0,03	0,021±0,004	0,020±0,005
	Cu	0,53±0,07	0,55±0,05	0,61±0,06

Представленные в таблице данные показывают, что результаты измерений с использованием РЗГПЭ, РПЭ и методом ААС находятся в пределах погрешности метода. Полученные в ходе эксперимента данные о содержании тяжелых металлов в биомассе растений и субстрате свидетельствуют о том, что за десять дней концентрация изучаемых элементов в модели с растениями водного гиацинта значительно снизилась (более чем в 5 раз для цинка, в 6 раз для кадмия, в 4 раза для свинца, в 8,5 раз для меди). Учитывая скорость очистки воды растениями водного гиацинта, можно заключить, что через три–четыре недели вода станет соответствовать нормативам СанПин, предъявляемым к культурно-бытовым водоемам. Содержание тяжелых металлов в листьях не превышает ПДК для кормов сельскохозяйственных животных.

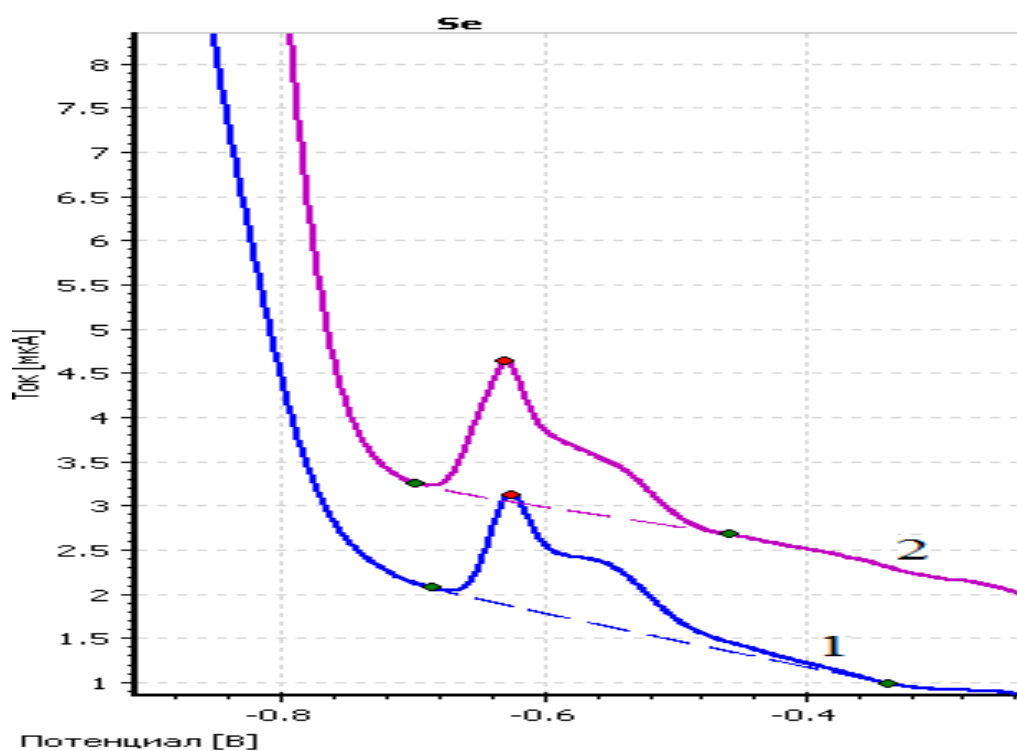
ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ РТУТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

4.1 Влияние состава композитного полимерного раствора и условий формирования на свойства РГЭ

Сорбционные свойства полимерной пленки определяются наличием отрицательно заряженных карбоксильных групп полимера, т.е. наличием метакриловой кислоты в составе сополимера. И если определяемым ионом выступает катион, то наличие комплексообразующих групп в составе полимера позволяет проводить дополнительное концентрирование определяемых элементов, улучшать селективность анализа за счет ослабления взаимодействия на поверхности графитового электрода [123]. Однако, нами установлено, что при анализе анионов (SeO_3^{2-}) наличие одноименного заряда в полимерной пленке приводит к раздвоению пиков и значительному снижению регистрируемого сигнала селена по сравнению с РГЭ (рисунок 4.1).

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. Выделение ртути при электролизе из водорастворимого полимера приводит к повышению перенапряжения выделения ртути на электроде, что очевидно связано с наличием стадии диссоциации ртути из комплекса с метакриловой кислотой, лимитирующей скорость всего электрохимического процесса в целом. В результате формируются

низкоразмерные ртутные центры не склонные к слипанию за счет адсорбированного на поверхности ГЭ полимера.



1 – 150, 2 – 300 $\mu\text{кг}/\text{дм}^3 \text{SeO}_3^{2-}$

Рисунок 4.1 – Катодные пики селена на РЗГПЭ. Фон – 0,5 М НСООН, $t_{\text{э}} = 30 \text{ с}$, $E_{\text{э}} = -0,1 \text{ В}$)

Введение незначительного количества ММА (1-5 %) приводит к тому, что синтезированный сополимер не обладает водорастворимыми свойствами. В нейтральных средах данный сополимер долгое время сохраняют гелеобразную форму, в кислой среде необратимо коагулирует, образуя пластичную полимерную структуру белого цвета. Поэтому в дальнейших исследованиях применяли составы только на основе МАК.

Раствор полимера получали полимеризацией мономера (МАК) непосредственно в растворителе (70 % этиловый спирт). Температура полимеризации 80 °С. Время полимеризации 3 часа. Ионы ртути вводили в виде метакрилата ртути (II). Метакрилат ртути синтезировали, нагревая оксид ртути (II) в метаноле в присутствии избытка метакриловой кислоты (ИК спектр метакрилата Hg (II) приведен в приложении). Относительное

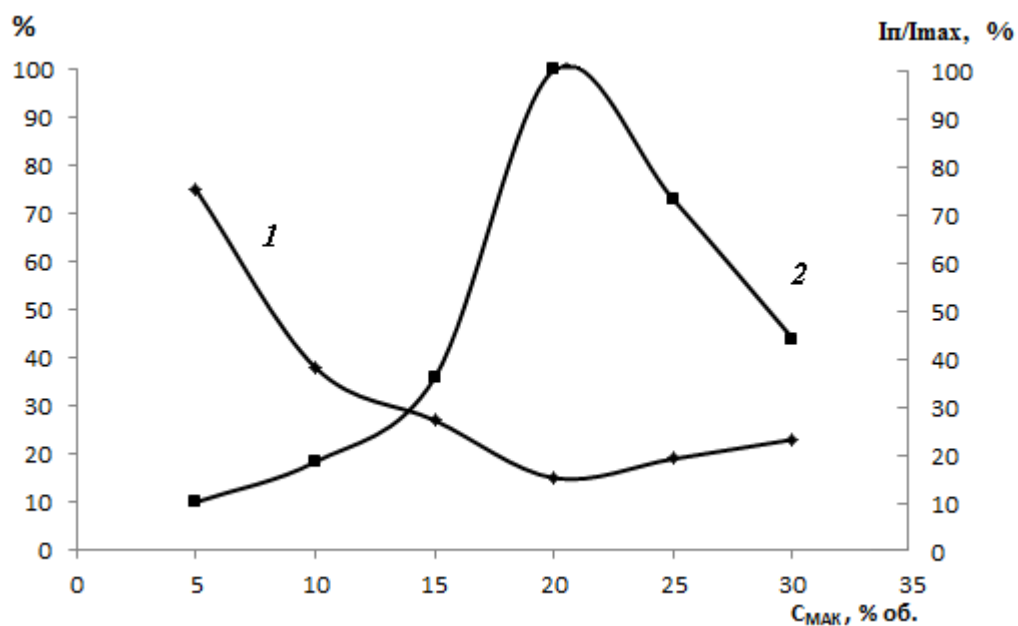
количество ионов ртути в синтезированной соли, измеренное методом ААС, составляет $52,3 \pm 2,1$. Данное значение близко к расчетному количеству ртути в метакрилате ртути $(C_4O_2H_5)_2Hg$ 54,2 %.

РГЭ формировали следующим образом: определенный объем полимерной композиции помещали на поверхность графитового электрода, после чего опускали в фоновый электролит и проводили электролиз. Электролиз при контролируемом потенциале позволяет сформировать РГЭ с наибольшим количеством ртутных центров на поверхности графитового электрода, об этом можно судить по значительно большей величине анодного тока ртути по сравнению с другими изученными методами формирования РГЭ с учетом одинакового фонового электролита и равной массы полимера нанесенной на электрод.

Влияние состава полимерной композиции. Использование водорастворимого полимера позволяет сформировать РГЭ *ex situ* без смены фонового электролита. Состав композитного полимерного раствора должен удовлетворять следующим взаимоисключающим требованиям:

1. количество МАК, а, следовательно, и вязкость полимерного раствора должна быть минимальной, чтобы ионы ртути диффундировали в процессе электролиза к поверхности ГЭ;
2. количество МАК в составе полимерного раствора должна быть максимальным, чтобы ионы ртути стабильно удерживались в объеме полимерного раствора.

Как видно из результатов анализа фонового электролита на содержание ртути (рисунок 4.2), проведенного 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.



1 – выход Hg^{2+} в фоновый раствор, 2 – отношение пика ртути (I_p) к максимальному пику (I_{max})

Рисунок 4.2 – Влияние концентрации МАК на выход ионов ртути и ток ртути при формировании РГЭ ($C_{(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}}=7$ ммоль/дм³, $E_э=-1,4$ В, $t_э=250$ с)

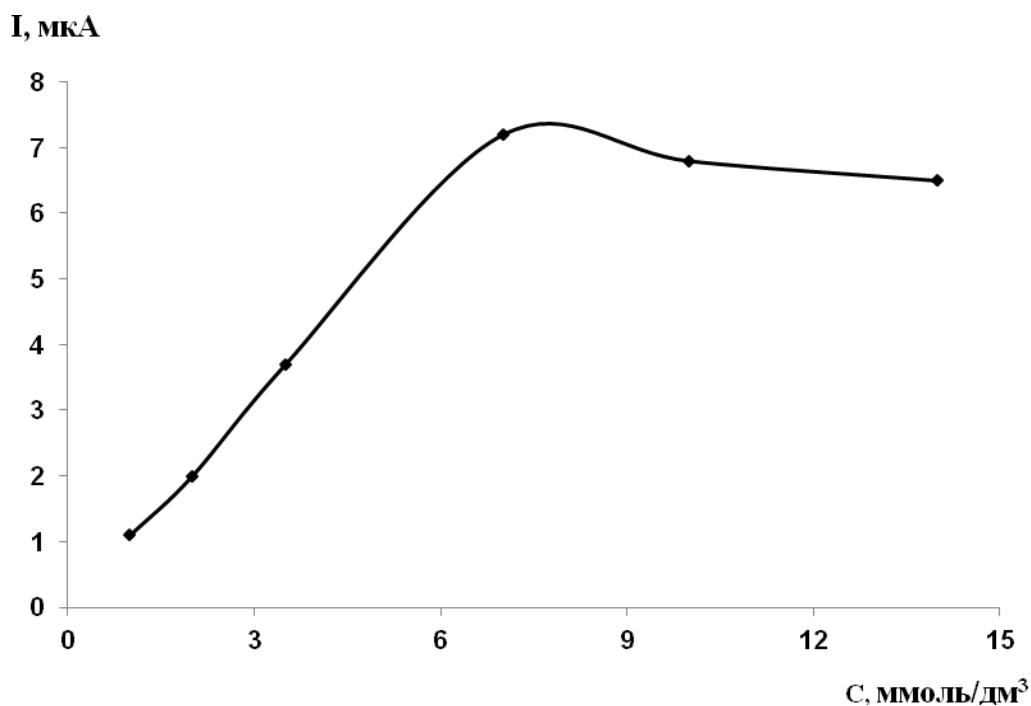


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации $(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ в составе полимерного раствора на сигнал селена (IV). Фон $0,5$ моль/дм³ HCOOH , $E_э=-0,1$ В, $t_э=60$ с, $C_{\text{Se}}=150$ мкг/дм³

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 уменьшению анодного тока ртути. Следовательно, оптимальная концентрация МАК в 70 % этиловом спирте для получения водорастворимого полимерного составляет 20 % об.

Проведено изучение влияния концентрации метакрилата ртути в растворе полимера на катодный ток пика селена (рисунок 4.3). Оптимальное количество метакрилата ртути составляет 7 ммоль/дм³. Таким образом, учитывая тот факт, что на графитовый электрод наносили 3,0 мкл раствора полимера количество восстановленной ртути на поверхности электрода составляет около 4 мкг.

Установлено, что вибрация электрода уменьшает пик ртути, по нашему мнению процесс растворения полимера при этом протекает быстрее чем без вибрации, в результате чего большая часть ионов ртути диффундирует в фоновый раствор, не успевая восстановиться на поверхности электрода. (рисунок 4.4).

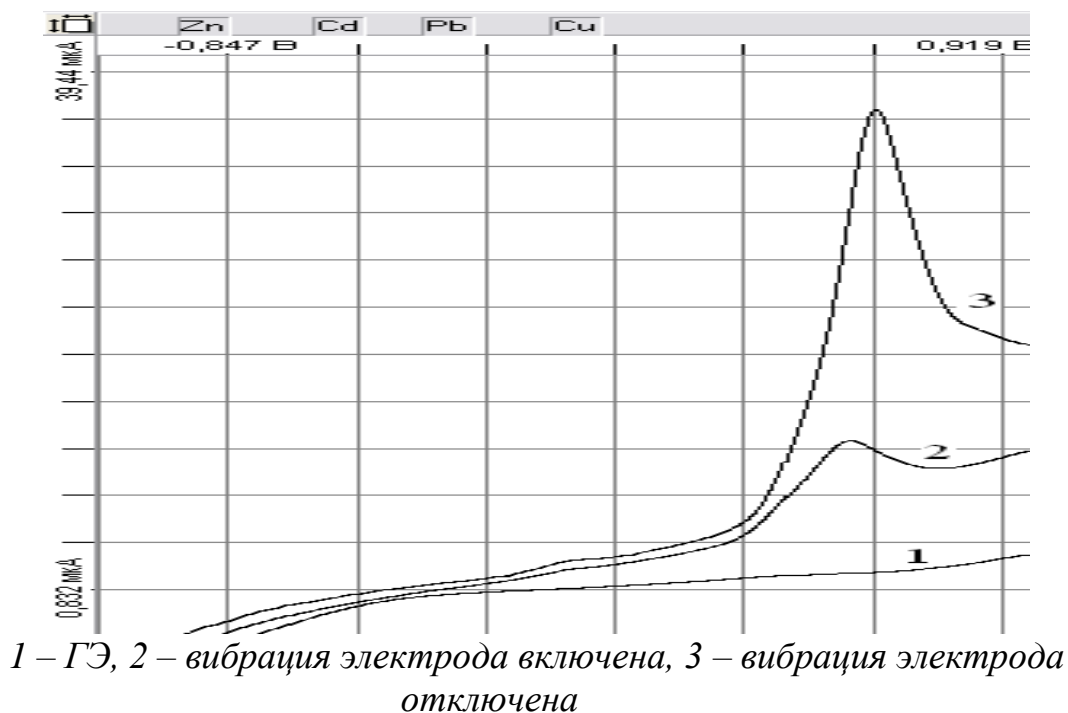
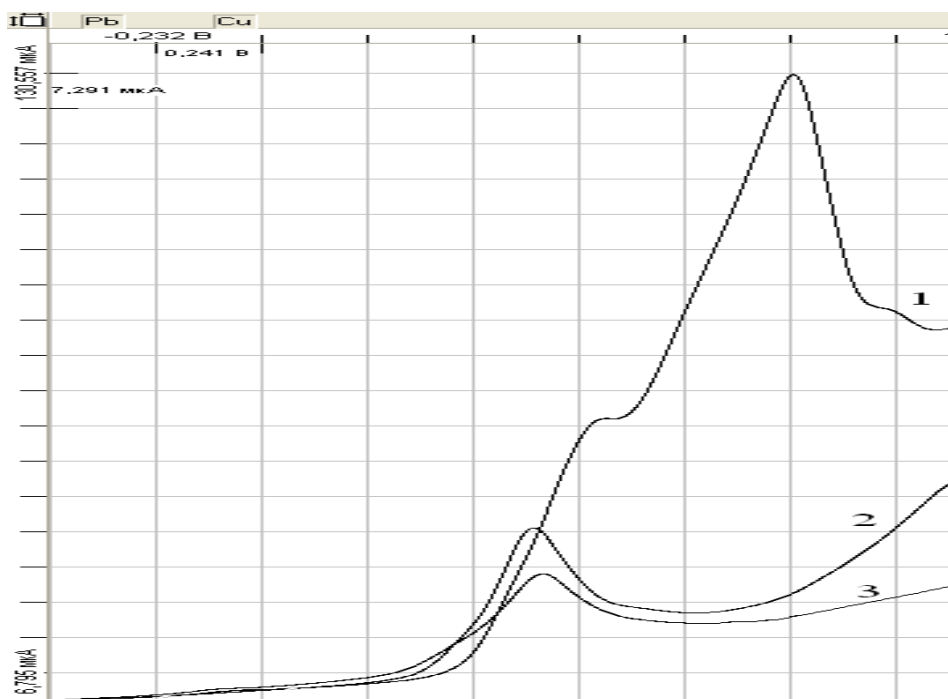


Рисунок 4.5 – Анодные пики ртути при разных режимах формирования РГЭ. Фон 0,5 моль/дм³ HCOOH, Eэ=-1,4 В, tэ=250 с

Кроме того, при проведении регистрации вольтамперограмм положительнее потенциала пика ртути, сигнал резко уменьшается (в отличие от полимерных водонерастворимых электродных систем), что обусловлено растворением в объем фоновый электролит с поверхности графита металлической ртути, сконцентрированной на стадии электролиза (рисунок 4.5).



1-3 порядок регистрации вольтамперограмм

Рисунок 4.5 – Анодные пики ртути. Фон 0,5 моль/дм³ HCOOH, $E_э = -1,4$ В, $t_э = 250$ с

При первой развертки потенциала на фоне 0,5 М HCOOH анодный сигнал ртути регистрируется двумя пиками при потенциалах соответственно $0,781 \pm 0,05$ и $1,226 \pm 0,05$ В. На следующих вольтамперограммах сигнал ртути имеет один пик.

4.2 Вольтамперометрическое определение селена с использованием электродов на основе водорастворимых композитов

Электродные системы, полученные с использованием разработанного способа модификации графитового электрода водорастворимым полимером,

содержащим ионы ртути, были использованы для вольтамперометрического определения селена. В качестве основы для создания методики анализа были выбраны условия катодного инверсионно-вольтамперометрического определения селена, предложенные в работе [149] с использованием в качестве фонового электролита муравьиной кислоты.

Несмотря на то, что в работе [149] отмечается устойчивость катодных пиков селена при УФО на фоне муравьиной кислоты, нами регистрировалось снижение аналитического сигнала определяемого элемента (рисунок 4.6). Воздействие УФО облучения проявляется и при подготовке фонового раствора и на стадии накопления. Так как при облучении муравьиной кислоты генерируются радикалы CO_2^- , обладающие сильной восстановительной способностью, то снижение аналитического сигнала селена может быть обусловлено непосредственным восстановлением Se(IV) до элементарного состояния в растворе. Поэтому использовать фотохимический способ дезактивации растворенного кислорода при определении селена нецелесообразно.

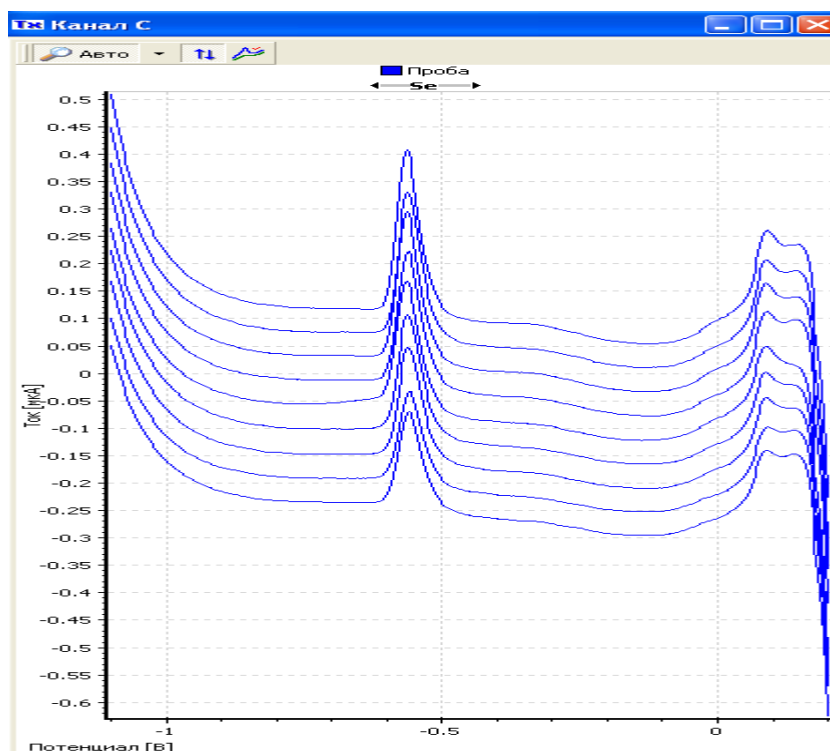


Рисунок 4.6 – Влияние УФ облучения раствора на катодный пик селена. Фон 0,5 М НСООН, $E_э = -0,1$ В, $C_{Se} = 15$ мкг/дм³, $t_э = 30$ с.

Однако, из изученных нами в качестве фонового электролита минеральных (HCl , H_2SO_4 , HClO_4) и органических кислот (лимонная, аскорбиновая, щавелевая, муравьиная) лучшая чувствительность и форма аналитического сигнала селена регистрируется при проведении анализа с использованием муравьиной кислоты в отсутствие УФО. Поэтому в дальнейшем в качестве фонового электролита применяли муравьиную кислоту, кислород из раствора удаляли барботированием азота.

При оценке влияния количества муравьиной кислоты на катодные токи селена, установлено, что оптимальная концентрация составляет 0,5-0,55 М (рисунок 4.7).

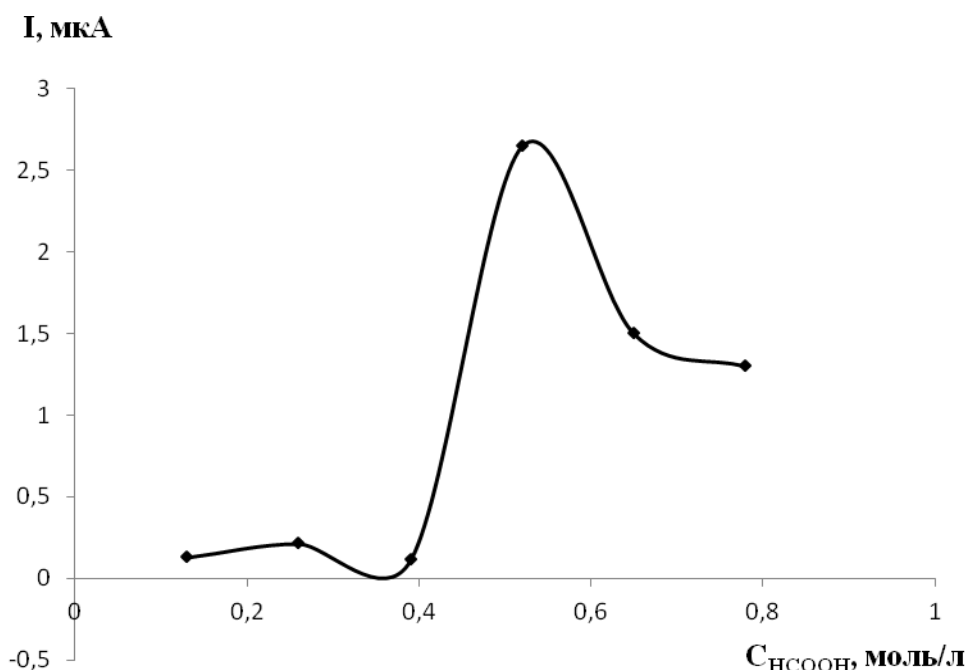


Рисунок 4.7 – Зависимость величины тока пика селена от концентрации муравьиной кислоты. $E_{\text{э}} = -0,1$ В, $t_{\text{э}} = 120$ с, $C_{\text{Se}} = 100$ мкг/дм³

Для выбора оптимального значения потенциала электролиза изучено его влияние на аналитический сигнал селена. Псевдополярограмма тока пика селена от потенциала электролиза представлена на рисунке 4.8. Максимальный сигнал катодного пика селена наблюдается при потенциале электролиза равном $-0,1$ В. Снижение сигнала в анодной области

обусловлено растворением ртути с электрода, а в катодной – полным восстановлением до Se^{2-} (H_2Se), что согласуется с данными [149].

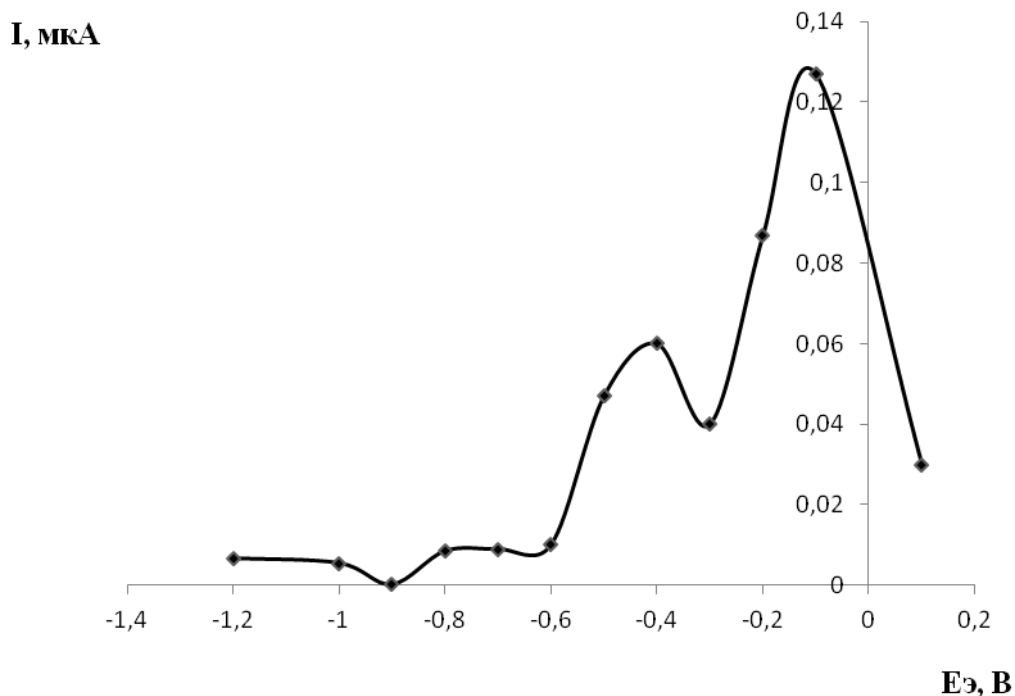


Рисунок 4.8 – Зависимость тока катодного пика Se (IV) от потенциала электролиза на РГЭ. Фон 0,5 М HCOOH , $C_{\text{Se}}=15$ мкг/дм³, $t_{\text{э}}=60$ с

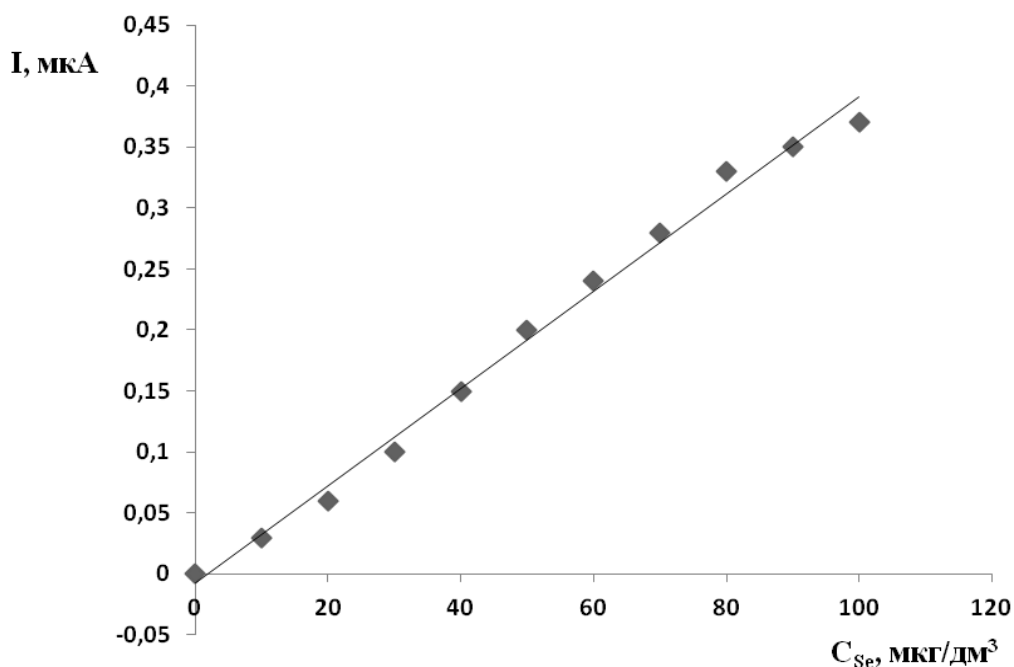
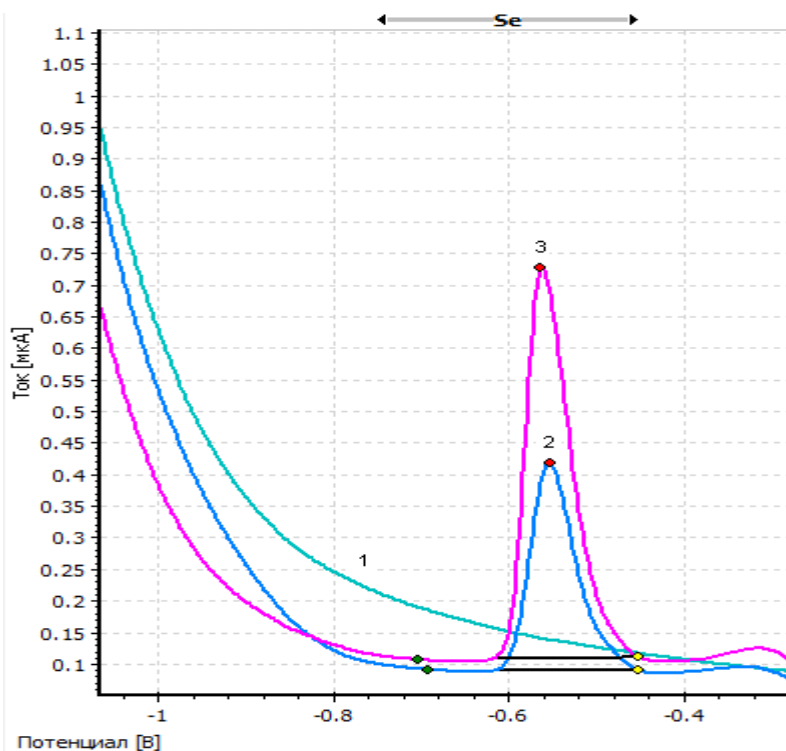


Рисунок 4.9 – Зависимость тока катодного пика Se (IV) от концентрации. Фон 0,5 М HCOOH , $E_{\text{э}}=-0,1$ В, $t_{\text{э}}=30$ с

В оптимальных условиях зависимость тока пика от концентрации линейна в диапазоне от 0 до 100 мкг/дм³ при времени электролиза 30 секунд (рисунок 4.9).

На рисунке 4.10 представлены вольтамперограммы модельных растворов воды, содержащих селен (IV).



1 – фон, 2 – 20, 3 – 40 мкг/дм³ SeO₃²⁻

Рисунок 4.10 – Катодные пики селена. Фон 0,5 М НСООН, $t_{\text{э}} = 30$ с, $E_{\text{э}} = -0,1$ В

Проверка правильности результатов анализа проведена методом «введено – найдено» на примере анализа водопроводной воды с введенной добавкой Se (IV) (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – 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 ТА”.

Результаты анализа БАД, полученные с использованием РГЭ и РПЭ, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – 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 для средних значений концентраций селена в БАД, определенные с использованием РГЭ и РПЭ, перекрываются, что свидетельствует об отсутствии статистически значимых различий в результатах анализа с помощью предложенного нами типа электрода и РПЭ.

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·см, коагуляция в цитратном буферном растворе pH 3,0, ИГЭ в качестве подложки, отношение объема раствора (мкл) полимера к площади (mm^2) подложки 2:1.

5. Выбраны оптимальные условия процесса электроокисления-восстановления Cd, Pb, Cu на РЗГПЭ: фоновый электролит – $0,1 M Na_3C_6H_5O_7 + 0,1 M HCl$ pH 3,0, $E_э = 1,4 V$, $t_э = 20-180$.

6. Разработан новый способ формирования РГЭ с использованием водорастворимого полимерного композита. Данный электрод апробирован на примере определения содержания селена в БАДах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
2. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
4. Каплан А.А., Пикула Н.П., Нейман Е.Я. Электроды в вольтамперометрии. // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т.45, № 11. – С. 2086–2120.
5. Ханина Р.М., Татуров В.П., Брайнина Х.З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии. // Заводск. Лаборатория. – 1988. – Т. 57, № 2. – С. 1–13
6. Tokusoglu O., Kocak S., Aycaan S. The contents of sesamol and related lignans in sesame, tahina and halva as determined by a newly developed polarographic and stripping voltametric analysis. // Grasas y aceites. – 2009. – V. 60, № 2. – P. 119–124.
7. Mozo J.D., Lopez-Lopez M., Olloqui-Sariego J.L. et al. Stereoselective Electrochemical Reduction of Imazapyr in Aqueous Media Without Chiral Auxiliaries. // J. Electrochem Soc. – 2010. – V. 157, № 10. – P. 149–154.
8. Urove G.A., Peters D.G. Electrochemical Reduction of Cyclohexanecarbonyl Chloride at Mercury Cathodes in Acetonitrile. // J. Electrochem. Soc. – V. 140, No 4. – 1993. – P. 932–935.
9. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия: анализ природных и биологических объектов. // Вестн. Моск. Ун-та. – 1998. – Т.39, № 4. – С. 219–237.
10. Lakshmi D., Sharma P.S., Prasad B.B. Imprinted polymer-modified hanging mercury drop electrode for differential pulse cathodic stripping voltammetric

- analysis of creatine. // *Biosensors and bioelectronics*. – 2007. – V. 22. – P. 3302–3308.
- 11 Ханина Р.М., Татуров В.П., Брайнина Х.З. Электроды в инверсионной электроаналитической химии. // *Заводская лаборатория*. – 1988. – Т. 54, № 2. – С. 1–13.
 - 12 Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Твердотельный электрод с обновляемой путем среза поверхностью. // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 1. – С. 66–70.
 - 13 Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П. Многоэлементный анализ в инверсионной вольтамперометрии. // *Журн. Аналит. Химии*. – 2008. – Т. 63, №11. – С. 1186–1192.
 - 14 Мишукова. Е.В. Вольтамперометрическое поведение и определение кадмия(II), свинца(II), меди(II), сурьмы(III) и висмута(III) на ртутно-графитовых электродах. // Автореф ... канд. химич. наук.
 - 15 Brainina K.Z. The use of the reference element method for stripping voltammetric analysis of natural waters. // *Electroanalysis*. – 1992. – V. 4. – P. 549–554.
 - 16 Lukaszewski Z., Zembrzuski W., Piela A. Direct determination of ultratracess of tallium in water by flow-injection-differential-pulse anodic stripping voltammetry. // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – V. 318. – P. 159–165.
 - 17 Колпакова Н.А., Смышляева Е.А., Тузикова С.А. и др. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических объектах. // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58, № 3. – С. 303–306.
 - 18 Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде. // *Журн. анал. химии*. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 541–546.
 - 19 Надежина Л.С., Константинова С.А., Филановский Б.К. Инверсионно-вольтамперометрическое определение никеля в боратно-сульфатных средах. // *Журн. анал. химии*. – 1991. – Т. 46, № 12. – С. 2442–2446.

- 20 Fisher E., Berg C.M.G. Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – V. 385. – P. 273–280.
- 21 Wu H.P. Dynamics and performance of fast linear scan anodic stripping voltammetry of Cd, Pb and Cu using in situ generated ultrathin mercury films. // *Anal. Chem.* – 1996. – V. 68, № 9. – P. 1639–1645
- 22 Silva C.L., Masini J. C. Determination of Cu, Pb, Cd and Zn in river sediment extracts by sequential injection anodic stripping voltammetry with thin film electrode. // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 367. – P. 284–290.
- 23 Laar C., Rienke, Simon J. Determination of thallium in soils by differential pulse anodic stripping voltammetry by means of a mercury film electrode. // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 349. – P. 692–693.
- 24 Monterroso S.C.C., Carapuca H. M., Simao J.EJ. et al. Optimization of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 503. – P. 203–212.
- 25 Brett C.M.A., Brett A.M.O. Tugulea L. Anodic stripping voltammetry of trace metals by batch injection analysis. // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 322. – P. 151–157.
- 26 Oliviera M.F.F., Saczk A.A., Okumura L.L. et al. Simultaneous determination of zinc, copper, lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2004. – V. 380. – P. 135–140.
- 27 Adeloji S.B.O., Pablo F. Adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace concentration of molybdenum in biological and environmental materials on glassy carbon mercury film electrode. // *Electroanalysis.* – 1995. – V. 7, № 5. – P. 476–485.
- 28 Ly S.Y., Kim D. H., Kim M. H. Square-wave cathodic stripping voltammetric analysis of RDX using mercury-film plated glassy carbon electrode. // *Talanta.* – 2002. – V. 58. – P. 919–926.

- 29 Wang L.H., Tsai S.J. Voltammetric behavior of chlorhexidine at a film mercury electrodes and its determination in cosmetics and oral hygiene products. // *Anal. Chim. Acta.* – 2001. – V. 441. – P. 107–116.
- 30 Лунина В.К. Электрохимически модифицированные электроды для проточно-инжекционного определения олова (II, IV) и сурьмы (III, V) методами инверсионной вольтамерометрии.// Автореф. ... канд хим. наук. М.: 2004. – 23 с.
- 31 Ly S.Y., Song S.S., Kim S. et. al. Determination of Ge(IV) in rice in a mercury-coated glassy carbon electrode in the presence of catechol. // *Food Chemistry.* – 2005. – V. 95, № 2. – P. 337–343.
- 32 Нейман Е.Я., Доронин. А.Н., Дрозд Л.Е. Вольтаперометрия оксалатных комплексов родия (III) на углеситалловом электроде, модифицированном ртутью. // *Журн. аналит. химии.* – 1990. – Т. 45, №8. – С. 1603–1607.
- 33 Каменев А.И., Катенаире Р., Ищенко А.А. Инверсионно-вольтаперометрическое определение меди и висмута на ртутно-пленочном углеситалловом электроде. // *Вестн. Москов. Ун-та.* – 2004. – Т. 45, №4. – С. 255–257
- 34 Демин В.А., Каменев А.И., Зверьяк Н.П. и др. Вольтаперометрическое определение тяжелых металлов и йодида в хлориде натрия на ртутно-графитовых электродах. // *Журн. Аналит.Химии.* – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 89–92.
- 35 Determination of picogram quantities of oligodeoxynucleotides by stripping voltammetry at mercury modified graphite electrode surfaces. // *J. Electroanal. Chem.* – 2005. – V. 557, № 2. – P. 263–272.
- 36 Trnkova L., Zerzankova L., Dycka F. et. al. Study of copper and purine-copper complexes on modified carbon electrodes by cyclic and elimination voltammetry. // *Sensors.* – 2008. – V. 8. – P. 429–444.
- 37 Hason S., Simonaho S.P., Silvennoinen R. et. al. On the adsorption and kinetics of phase transients of adenosine at the different carbon electrodes

- modified with a mercury layer. // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48, № 3. – P. 651–668.
- 38 Мунтяну Г.Г., Мунтяну С.Г. Изучение электроаналитических особенностей ртутно-углеродного электрода субнанометрической толщины в инверсионной анодной вольтамперометрии с линейной высокоскоростной разверткой потенциала. Определение Tl (I). // *Журн. Аналит. Химии*. – 2006. – Т. 61, № 3. – С. 285–291.
- 39 Petrovic S.C., Dewald H.D. Square-wave anodic stripping voltammetry of Zn (II) as a method for probing instabilities at a glassy carbon mercury film microelectrode. // *Anal. Chim. Acta*. – 1997. – V. 357. – P. 33–39.
- 40 Ouyang R., Zhu Z., Tatum C. E et al. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg–Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. // *J. Electroanal Chem.* – 2011. – V. 656. – P. 78–84.
- 41 Стожко Н.Ю. Модифицированные графитсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии. // Диссерт. ... докт. хим. наук. Екактенбург, – 2006. – 333 с.
- 42 Определение малых концентраций элементов. – М.: Наука, 1986.– 280 с.
- 43 Lexa J., Stulik K. Preparation of a mercury film electrode modified by tri-n-octylphosphine oxide and the electrochemical properties of this electrode. // *Talanta*. – 1985. – V. 32, № 11. – P. 1027–1033.
- 44 Svoboda J., Sottery J.P., Anderson C.D. Differential-pulse anodic stripping voltammetry of mercury with gold-film micro-electrodes. // *Anal. Chim. Acta*. – 1985. – V. 166. – 297–299.
- 45 Zakharchuk N.F., Borisova N.S. Saraeva S.Yu et al. Modified thick-thilm graphite electrodes: morphology and stripping voltammetry. // *Electroanalysis*. – 1999. – V. 11, № 9. – P. 614–622.
- 46 Philipp R., Retter U. On transition from 2D to 3D nucleation in the anodic film formation of thiourea at the mercury electrolyte interphase. // *Electrochim. Acta*. – 1995. – V. 40, № 11. – P.1581–1585.

- 47 Sahlin E, Jagner D., Ratana-ohpas R. Mercury nucleation on glassy carbon electrodes. // *Anal. Chim. Acta.* – 1997. – V. 346, № 2. – P. 157–164.
- 48 Melissa A., Nolan M.A., Kounaves S.P. Effects of Chloride Ion Concentration on Mercury(I) Chloride Formation during ex Situ and in Situ Mercury Deposition with Selected Electrode Substrates and Electrolytes. // *Anal. Chem.* – 1999. – V. 71. – P. 1176–1182.
- 49 Каменев А.И., Виттер И.П., Мишукова Е.В. Инверсионно-вольтамперометрические сигналы на модифицированных ртутью углеродных электродах. // *Журн. Анал. Химии.* – 2009. – Т. 64, № 11. – С. 1169–1175.
- 50 Демин В.А., Иванов В.Н., Каменев А.И. и др. Новые подходы к определению тяжелых металлов на ртутно-графитовых электродах в глубинных океанических водах. // *Журн. Аналит.Химии.* – 2010. – Т. 65, № 8. – С. 866–872.
- 51 Vries W.T. De., Dalen V. E. Theory of anodic stripping voltammetry with a plane, thin mercury-film electrode. // *J. Electroanal. Chem.* – 1964. – V. 8, №5. – P. 366–377.
- 52 Stojek Z., Kublik Z. Silver based mercury film electrode: Part III. Comparison of theoretical and experimental anodic stripping results obtained for lead and copper. // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – V. 77, № 2. – P. 205–224.
- 53 Stojek Z., Kublik Z. Silver based mercury film electrode: Part IV. Comparison of theoretical and experimental anodic stripping results obtained for lead and copper. // *J. Electroanal. Chem.* – 1978. – V. 93, № 3. – P. 195–212.
- 54 Nieto F.R., Ricardo I. Tucceri R.I., Posadas D. Ac stripping voltammetry from mercury film electrodes Part 2. Comparison of theoretical and experimental results. // *J. Electroanal Chem.* – 1995. – V. 383, № 1-2, – P. 21–30.

- 55 Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И., и др. Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах. // Рос.хим.ж. – 2001. – Т XLV, №4. – С. 35–43.
- 56 Тимонов А.М. Твердые электролиты: структура, свойства и применение. // Соровский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 8. – С. 69–75.
- 57 Chandra S., Sekhon S.S, Srivastava R. et al. Proton-conducting gel electrolyte.// Solid State Ionics. – 2002. – V. 154–155. – P. 609–619.
- 58 Stephan A.M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries.// European Polymer Journal. – 2006. – V 44. – P. 21–42.
- 59 Hung M., Leon Y.T., Lin H.L. et. al. Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting. // Polymer. – 2009. – V. 50, № 7. – P. 1764–1777.
- 60 Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries.// Journal of Power Sources. – 1999. – V. 77, № 2. – P. 183–197.
- 61 Croce F., Curini R., Martinelli A. et. al. Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes.// J. Phys. Chem. – 1999. – № 103. – P. 10632–10638.
- 62 Schonberger F., Chromik A., Kerres J. Synthesis and characterization of novel (sulfonated) poly(arylene ether)s with pendent trifluoromethyl groups. // Polymer – 2009. – V. 50. – P. 2010–2024.
- 63 Ge X.C., Xu Y., Xiao M. et. al. Synthesis and characterization of poly(arylene ether)s containing triphenylmethane moieties for proton exchange membrane. // European Polymer Journal. – 2006. – V. 42. – P. 1206–1214.
- 64 Писарева А.В., Писарев Р.В. Сульфосодержащие органические и органо-неорганические соединения и материалы с высокой протонной проводимостью. //Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 58, № 2. – С. 107–115.
- 65 Kerres J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 185. – P. 3–27.

- 66 Никоненко В.В., Лебедев К.А., Сулейманов С.С. Влияние конвективного слагаемого в уравнении Нернста-Планка на характеристики переноса ионов через слой раствора или мембраны. // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, №2. – С. 170–179.
- 67 Hu Y., Wang M., Wang D et al. Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity. // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 319, № 1-2. – P. 5–9.
- 68 Takata K., Yamamoto Y., Sata T. Modification of transport properties of ion exchange membranes XIV. Effect of molecular weight of polyethyleneimine bonded to the surface of cation exchange membranes by acid-amide bonding on electrochemical properties of the membranes. // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – V. 179, № 1–2. – P. 101–107.
- 69 Nunes S. P., Ruffmann B., Rikowski E., Vetter S. Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells. // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 203, № 1–2. – P. 215–225.
- 70 Savadogo O. Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems. // *Journal of New Materials for Electrochemical System*. – 1998. – V. 1, № 1. – P. 47–66.
- 71 Syzdek J., Borkowska R., Perzyna K. и др Novel composite polymeric electrolytes with surface-modified inorganic fillers // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 173, № 2. – P. 712–720.
- 72 Staiti P., Aricò A. S., Baglio V. и др. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 145, № 1–4. – P. 101–107.
- 73 Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ. – 2003. – 288 с.
- 74 Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А. и др. Электронная проводимость и потенциал модифицированной дисперсной медью сульфокатионной мембраны МК-40. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т 8, № 4 – С. 636–645.

- 75 Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144. с
- 76 Топчиев Д.А. Полимеризация водорастворимых мономеров: кинетические особенности реакций при малых и глубоких конверсиях. // Материалы Всесоюзн. научн.- техн. конф. "Радикальная полимеризация". – Горький, 1989. – С. 189.
- 77 Дуросова Е.Ю. Синтез, свойства и применение анионоактивных сополимеров (мет)акриловой кислоты. // Диссерт. ... канд. хим. наук, Ярославль. – 2004. – С. 163.
- 78 Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – 225 с.
- 79 Энциклопедия полимеров. Т. 3. / Под ред Кабанова В.А. М.: Изд. Сов. Энциклопедия. 1977. – С. 89.
- 80 Лямина Г.В. Межфазные превращения в системе твердый полимерный электролит – металл (соединение металла) и их использование в вольтамперометрии. // Диссерт. ... канд. хим. наук. Томск. – 2003. – С. 124.
- 81 Stephan M.A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. // European Polymer Journal. – 2006. – V. 42 – P. 21–42.
- 82 Appetecchi G.B, Croce F, Scrosati B. Kinetics and stability of the lithium electrode in PMMA-based gel electrolytes. // Electrochim Acta. – 1995. – V. 40, № 8. – P. 991–997.
- 83 Bohnke O., Rousselot C., Gillet P.A., Truche C. Gel electrolytes for solid-state electrochromic cells. // J Electrochem Soc. – 1992. – V.139. – P. 1862–1873.
- 84 Bohnke O., Frand M., Rezrazi M, Rousselot C., Truche C. Fast ion transport in new lithium electrolytes gelled with PMMA. 1. Influence of polymer concentration. // Solid State Ionics. – 1993. – V. 66, № 1–2. – P. 97–104.

- 85 Bohnke O., Frand G, Rezrazi M, Rousselot C, Truche C. Fast ion transport in new lithium electrolytes gelled with PMMA. 2. Influence of lithium salt concentration. // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 66, № 1-2. – P. 105–114.
- 86 Singh B., Kumar R., Sekhon S.S. Conductivity and viscosity behaviour of PMMA based gels and nano dispersed gels: Role of dielectric constant of the solvent. // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 1577–1583.
- 87 Одинцова О.И. Синтетические полиэлектролиты и особенности их взаимодействия с поверхностно-активными веществами. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2009. – Т. 52, №8. – С. 3–11.
- 88 Смирнова О.А., Михайлова А.М., Яшин А.Г., и др. Акрилатные сополимерные мембраны с протонной проводимостью. // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1506–1509.
- 89 Влах Е.Г., Максимова Е.Ф., Красиков В.Д. и др. Макропористые полимерные материалы: синтез нового функционального сополимера и его использование для биологического микроанализа. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т. 51, № 9. – С. 1677–1684.
- 90 Мустафин Р.И., Кабанова Т.В., Жданова Е.Р. и др. Получение и физико-химическая оценка нового носителя на основе интерполиэлектролитного комплекса, образованного Eudragit ЕРО и Carbomer 940. // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2010. – Т. 44, №5. – С. 39–41.
- 91 Мустафин Р.И., Кабанова Т.В., Жданова Е.Р. и др. Диффузионно-транспортные свойства поликомплексных матричных систем, образованных Eudragit ЕРО и Carbomer 940. // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2010. – Т. 44, №3. – С. 38–41.
- 92 Тарасевич М.Р., Жутаева Г.В., Радюшкина К.А. Неметаллические материалы для электрохимических систем. // *Электрохимия*. – 1995. – Т. 31, № 10. – С. 1151–1164.
- 93 Жутаева Г.В., Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р. Сопоставление закономерностей электровосстановления кислорода на платиновых

- микро- и макроэлектродах, покрытых пленкой нафiona. // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №11. – С. 1336–1342.
- 94 Buchanan R.M., Calabrese G.S., Ted J. et al. Chemical derivatization of electrode surfaces with derivatives of *N,N,N',N'*-tetraalkyl-1,4-benzenediamine. // J. Electroanal. Chem. – 1983. – V. 153., № 1-2. – P. 129–156.
- 95 Подловченко Б.И., Андреев В.Н. Электродкатализ на модифицированных полимерами электродах. // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 950–965.
- 96 Kyprianou D., Guerreir A. R., Chianella I., и др New reactive polymer for protein immobilisation on sensor surfaces. // Biosensors and Bioelectronics. – 2009. – V. 24, № 5. – P. 1365–1371.
- 97 Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Азарченко Т.Л. и др. Получение и свойства платиновых микрочастиц, включенных в поливинилпиридиновую пленку. // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, № 6. – С. 794–798.
- 98 Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. // Progress in Polymer Science. – V. 34, № 8. – P. 783–810.
- 99 Ramanavičius A., Ramanavičiune A., Malinauskas A. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. – P. 6025–6037.
- 100 Chen Y.H., Wu J.Y., Chung Y.C. Preparation of polyaniline-modified electrodes containing sulfonated polyelectrolytes using layer-by-layer techniques. // Biosensors and Bioelectronics. – 2006. – V. 22. – P. 489–494.
- 101 Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н. и др. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином. // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 515–524.

- 102 Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионнообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение. // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3-4. – С. 33–53.
- 103 Электрохимия полимеров. / Под ред. Тарасевича М.Р., Орлова С.Б., Школьникова Е.И. и др. – М.: Наука, 1990. – 238с.
- 104 Jiang J.H., Wu B.L. Voltammetry without adding supporting electrolyte using a solid polymer electrolyte composite microelectrode // *Electroanalysis*. – 1998. – V. 10, № 5. – P. 343–346
- 105 Katano H., Senda M. Ion-transfer stripping voltammetry of polyoxyethylene alkyl and alkylphenyl ether surfactants at the organic gel | water interface and its application to trace analysis // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 2001. - № 496. – P. 103–109.
- 106 Inzelt G., Pineri M., Schultze J.W., Vorotyntsev M.A. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects // *Electrochimica Acta*. – 2000, V. 45. – P. 2403–2421
- 107 Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселен М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ. – 2003. – 592 с.
- 108 Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии. // *Журн. Аналит. Химии*. – 2008. – Т 63, № 10. – С. 1014–1036.
- 109 Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства // *Журн. физ. химии*. – 1999. – Т. 73.№ 2. – С. 264–276.
- 110 Подловченко Б.И., Андреев В. Н. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах. // *Успехи химии*. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 950–966.
- 111 Чернышев Д.В. Ионные жидкости в ионометрии и вольтамперометрии. // Диссерт. ... канд. химич. наук. – 2007. – 174. С.

- 112 Lantoine F., Trevin S., Bedioui F., Devynck J. Selective and sensitive electrochemical measurement of nitric oxide in aqueous solution: discussion and new results. // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – V. 392. – P. 85–89.
- 113 Pontié M., Gobin C., Pauporté T. et al. Electrochemical nitric oxide microsensors: sensitivity and selectivity characterization. // *Anal. Chim Acta.* – 2000. – V. 411, № 1-2. – P. 175–185.
- 114 Pallini M., Antonella Curulli A., Amine A. et al. Amperometric nitric oxide sensors: a comparative study.// *Electroanalysis.* – 1998. – V. 10, № 15. – P. 1010–1016.
- 115 Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes. // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 2217–2262.
- 116 Yang M.J., Camaioni Y.Li., Casalbore-Miceli G. et al. Polymer electrolytes as humidity sensors: progress in improving an impedance device // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2002. – V. 20, № 2-3. – P. 229–234.
- 117 Adhikari B, Majumdar S Polymers in sensor applications. // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – V. 29. – P. 699–766.
- 118 Rubinger C.P.L., Martins C.R., De Paoli M.-A et al. Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2007. – V. 123, № 1. – P. 42–49.
- 119 Wang L., Meyerhoff M. Polymethacrylate polymers with appended aluminium (III)-tetraphenylporphyrins: Synthesis, characterization and evaluation as macromolecular ionophores for electrochemical and optical fluoride sensors. // *Analytica chimica acta.* – 2008. – V. 611. – P. 97–102.
- 120 Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиролсульфонатом бриллиантового зеленого. // *ЖАХ.* – Т 60, № 3. – С. 307–315.

- 121 Lobnik A., Oehme I., Ivana Murkovic I. et. al. pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization. // *Anal Chim Acta.* – 1998. – V. 367, № 1-3. – P. 159–165.
- 122 Бобрешова О.В., Агупова М.В. Паршина А.В. Потенциометрический селективный сенсор для определения лизина в водных растворах. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2009. – Т 75, № 6. – С. 19–23.
- 123 Осипов Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры. // *Соросовский образовательный журнал.* – 1999. – № 8. – С. 40–47.
- 124 Сладков В.Е., Осипова Е.А. Влияние полиэтиленimina на селективность определения серебра (1+) в присутствии меди (2+) методом инверсионной вольтамперометрии // *Журн. Аналит. Хим.* – 2001. – Т.56, № 1. – С. 52–55.
- 125 Подловченко Б.И., Максимов Ю.М., Азарченко Т.Л. Получение и электрокаталитические свойства платиновых микроосадков в нафионовых пленках на стеклоглеродных электродах // *Электрохимия.* – 1997. – Т.33, №9. – С.1122–1125.
- 126 Chou C.H., Chang J.L., Zen J. M. Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. // *Sensors and Actuators.* – 2010. – V. 147 – P. 669–675.
- 127 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева).* – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 64–73.
- 128 Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А. и др. Электрокаталитическое окисление гидрохинона и пирокатехина на электроде, модифицированном поливинилпиридиновой пленкой с электроосажденным родием, и его использование для анализа фармпрепаратов. // *Журн. Аналит. Химии.* – 2004. – Т. 59, № 11. – С. 1138–1144.

- 129 Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Будников Г.К. Вольтамперометрия редокс-пары бензохинон/гидрохинон на электроде, модифицированном пленкой с фталоцианином кобальта. // Журн. Аналит. Химии. – 2003. – Т. 58, № 2. – С. 193–198.
- 130 Yoshida T., Kamato K., Tsukamoto M. et. al. Selective electrocatalysis CO₂ reduction in the aqueous phase using cobalt phthalocyaning/poly-4-vinylpyridine modified electrodes. // J. Electroanal. Chim. – 1995. – V. 385, № 2. – P. 209–225.
- 131 Cox J., Kulesza P.J. Electrocatalytic oxidation and determination of arsenic (III) on a glassy carbon electrode modified with a thin film of mixed-valent ruthenium (III, II) cyanide. // Anal. Chem. – 1984. – V. 56, № 7. – P. 1021–1025.
- 132 Тахер М.А., Маджиди Ф., Мохадеси А. Электрохимическое и электрокаталитическое поведение пленки сафранина о и нафiona, осажденной на стеклоуглеродный электрод. // Электрохимия. – 2008. – Т. 45, № 10. – С. 1244–1251.
- 133 Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И. и др. Электрохимический золь-гель сенсор для определения железа инверсионной вольтамперометрией. // Журн. Анал. Химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 960–966.
- 134 Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А. и др. Нанопористые золь-гель материалы с иммобилизованными антителами для иммуноаффинного концентрирования пирена. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 3. – С. 391–397.
- 135 Monterroso S.C.C., Carapuça H.M., Duarte A.C. Mixed polyelectrolyte coatings on glassy carbon electrodes: Ion-exchange, permselectivity properties and analytical application of poly-l-lysine–poly(sodium 4-styrenesulfonate)-coated mercury film electrodes for the detection of trace metals. // Talanta. – 2006. – V.68, № 5. – P. 1655–1662.

- 136 Palchetti I., Majid S., Kicela A. et al. Polymer-mercury coated screenprinted sensors for electrochemical stripping analysis of heavy metals. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2003. – V. 83, № 7-8. – P. 701–711
- 137 Zen J.M., Chi N.Y., Hsu F.S. et al. Square-wave voltammetric determination of copper (II) with a nafion-dimethylglyoxime mercury-film electrode. // Analyst. – 1995. – V. 120. – P. 515–515.
- 138 Brainina Kh., Ivanova A., Malakhova N. Disposable Thick Film Modified Graphite Electrodes for Stripping Voltammetry. // Analytica Chimica Acta. – 1997, V. 349. – P. 85–91.
- 139 Yang H.Y., Chen W.Y., Sun I.M. Anodic stripping voltammetric determination of bismuth (III) using a Tosflex-coated mercury film electrode. // Talanta. – 1999. – V. 50, № 5. – P. 977–984.
- 140 Lu T.H., Huang J.H., Sun I.W. Perfluorinated anion-exchange polymer mercury film electrode for anodic stripping voltammetric determination of zinc (II): effect of model organic compounds. // Anal. Chim. Acta. – V 454, № 1. – P. 93–100.
- 141 Dong S., Wang Y. Anodic stripping voltammetric determination of trace lead with a nafion/crown-ether film electrode. // Talanta. – 1988. – V. 35, № 10. – P. 819–821.
- 142 Chan W. H., Huang J. Application of nafion-coated mercury film electrodes to the microdetermination of formaldehyde by differential-pulse voltammetry. // Analyst. – 1996. – V. 121. – P. 1727-1730.
- 143 Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Пер. с нем./ Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1986. Т. 6. – 360 с.
- 144 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
- 145 Методика выполнения измерения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА: МУ 31-03/04/ Томск, 2006. – 42 с.

- 146 Cabello-Carramolino G., Petit-Dominguez M.D. Application of new sol-gel electrochemical sensors to the determination of trace mercury.// Anal. Chim. Acta. – 2008. – V. 614. – P. 103–111.
- 147 Игнатъева Л.А. Исследование механизма и кинетики процесса анодного растворения амальгам ограниченного объема методом амальгамной хроноамперометрии. // Диссерт. ...канд. хим. наук. Томск. – 1978. – 189 с.
- 148 Бабкина О.В. Формирование и исследование физико-химических свойств полимеракрилатных композитов с наноразмерными частицами. //Диссерт. ... канд. хим. наук. Томск. – 2005. – 127 с.
- 149 Антонова С.Г. Определение селена инверсионно-вольтамперометрическими методами. // Диссерт. ... канд. хим. наук. Томск. – 2010. – 122 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

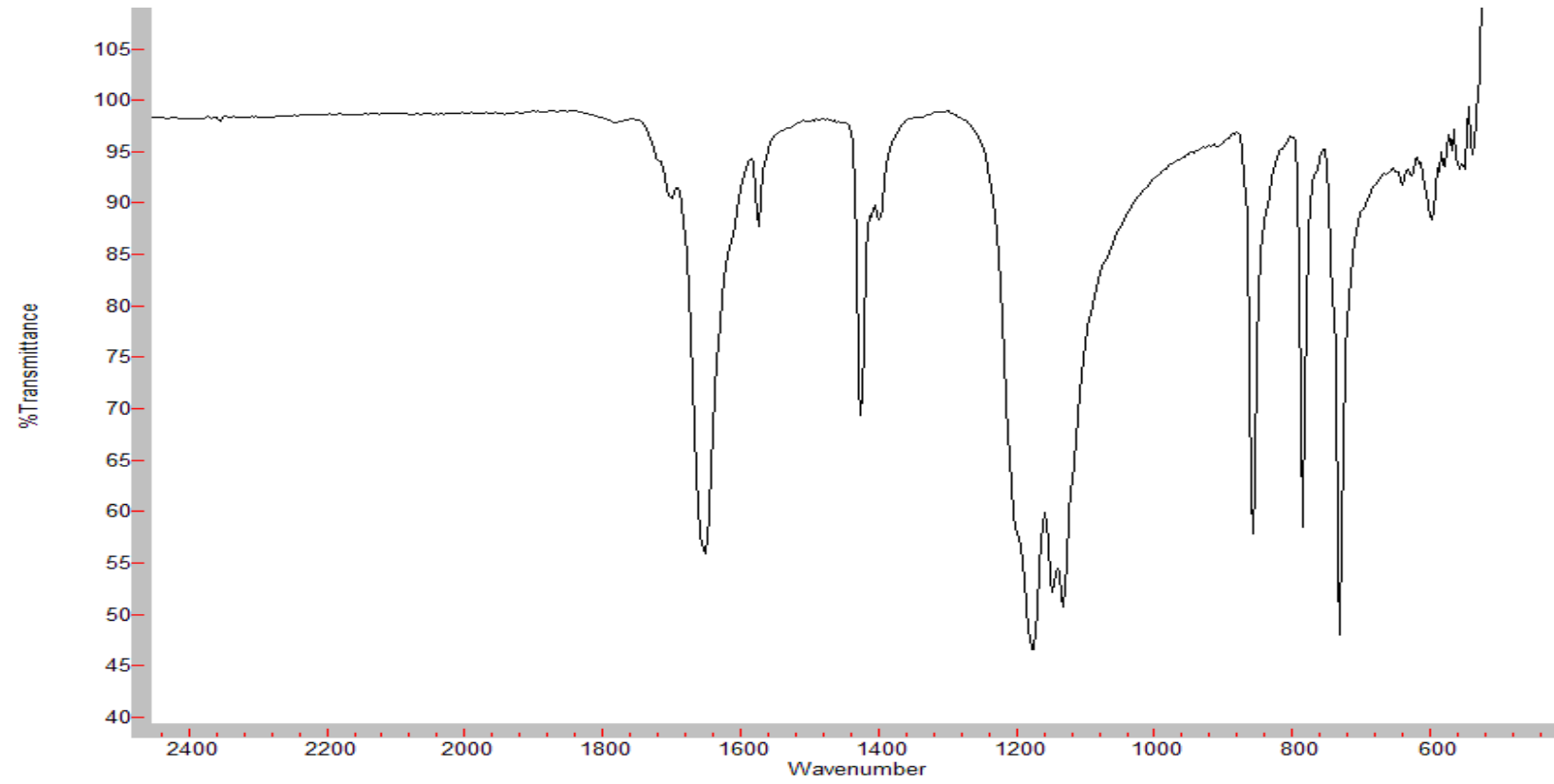


Рисунок 1. ИК спектр ТФА Нг (I)

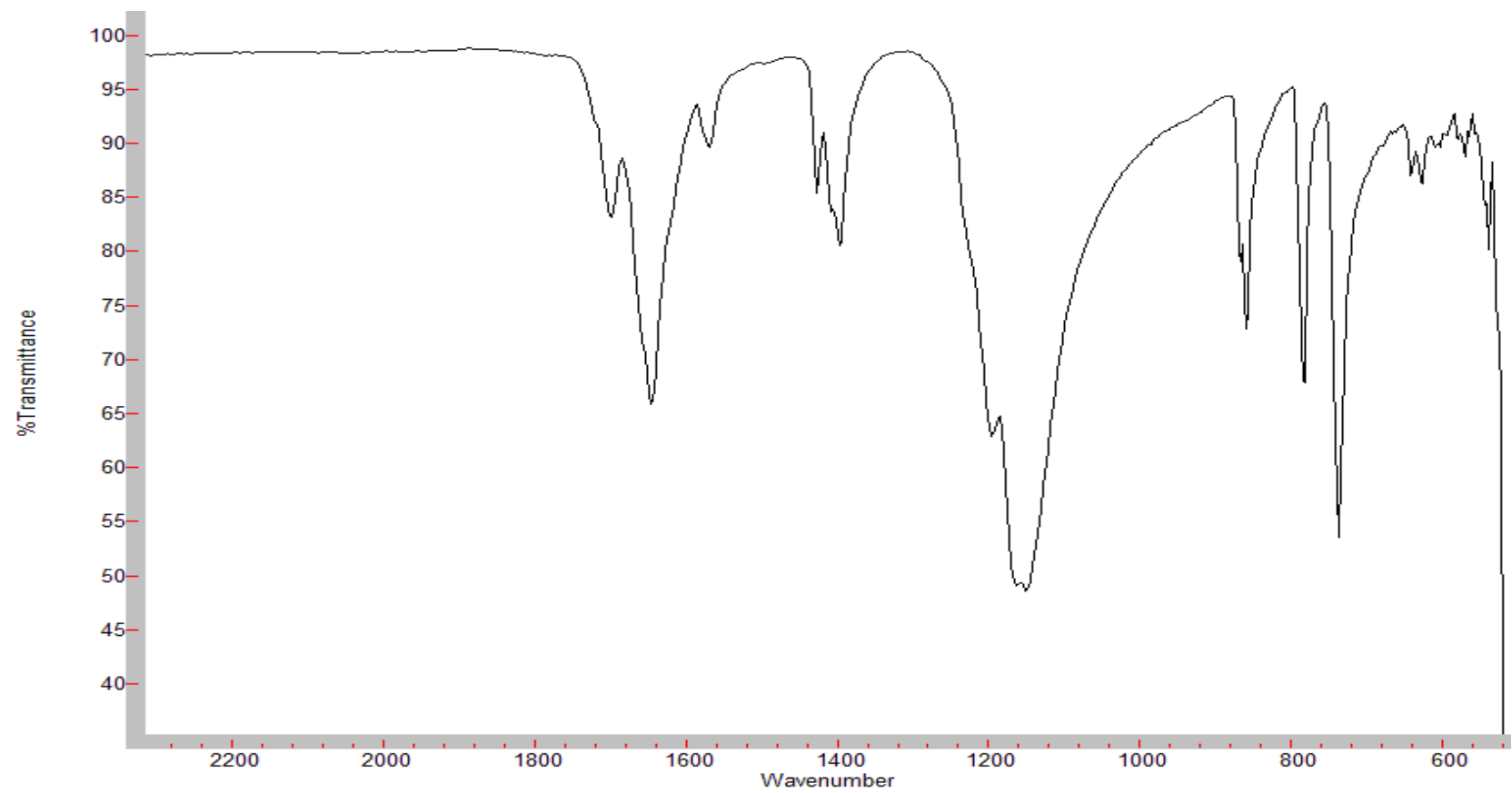


Рисунок 2. ИК спектр ТФА Hg (II)

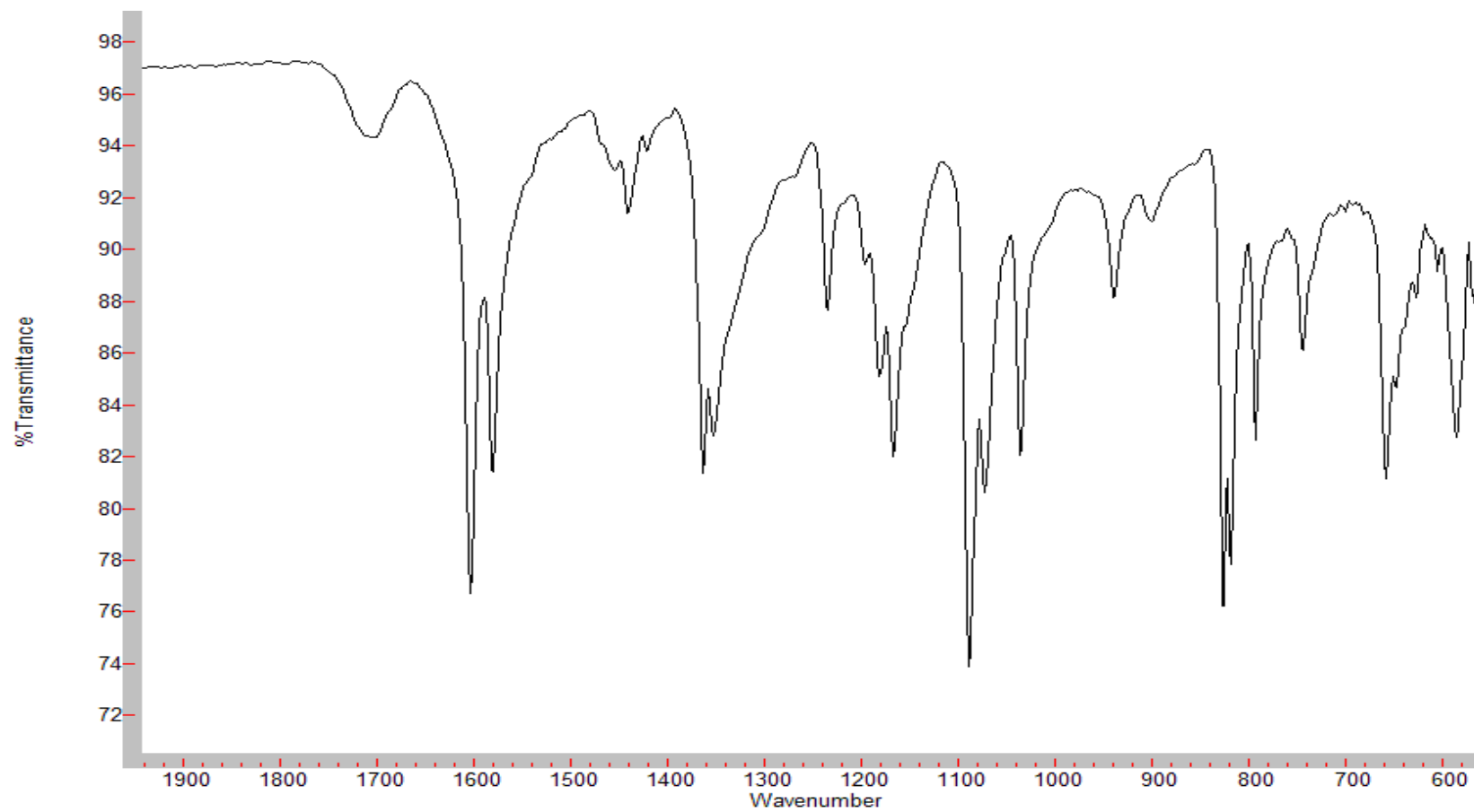


Рисунок 3. ИК спектр метакрилата ртути (II)



Общество с ограниченной ответственностью «Артлайф»
Россия, 634034, г. Томск, ул. Нахимова, 8/2;
тел. (3822)556092; факс (3822)556077
E-mail: artlife@artlife.com.ru <http://www.artlife.com.ru>
система качества и безопасности сертифицирована
в соответствии с ISO 9001, ISO 22000 и GMP



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по качеству

ООО «Артлайф», к.х.н

Т. В. Павлова Т. В. Павлова

15 декабря 2010 г.

АКТ

Об использовании научных результатов кандидатской диссертации Минаева Константина Мадестовича для определения цинка, кадмия, свинца, меди и селена в природных и сточных водах, растительном сырье и БАДах методом инверсионной вольтамперометрии.

На кафедре аналитической химии химического факультета Томского Государственного университета аспирантом Минаевым Константином Мадестовичем были разработаны ртутьсодержащие графитовые электроды на основе акриловых полимеров. Применение данных систем для вольтамперного анализа тяжелых металлов и селена позволило отказаться от использования металлической ртути для получения ртутно-пленочных электродов на серебряной подложке. На основании предложенных электродов разработана методика анализа цинка, кадмия, свинца, меди и селена в сточных водах, растительном сырье и БАДах с использованием вольтамперометрического анализатора СТА (ЮМХ). Данная методика внедрена в физико-химической лаборатории ОКК в качестве стандарта предприятия.

Начальник ОКК ООО «Артлайф», к.х.н.

О.В. Шелеметьева

/О.В. Шелеметьева/