

На правах рукописи



Шалыгина Жанна Викторовна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
РТУТИ, МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА.

Специальность 02.00.02 - Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Екатеринбург - 2004

Работа выполнена на кафедре химии Уральского Государственного Экономического Университета.

Научный руководитель:	доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ, член-корреспондент Академии ИИН РФ, профессор Брайнина Хьена Залмановна,
Официальные оппоненты	доктор химических наук, Академик РАЕН и МАНВШ, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, профессор Будников Герман Константинович кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН Захарчук Нина Федоровна
Ведущая организация	Кубанский государственный университет

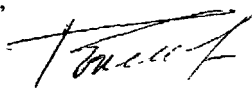
Защита состоится 15 марта 2004 года в 15 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.285.09 при Уральском Государственном техническом Университете (г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГТУ-УПИ.

Отзывы на автореферат просьба присылать по адресу:
620002, Екатеринбург. К-2, УГТУ-УПИ. Ученому секретарю Совета университета.

Автореферат разослан 10 февраля 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
д.х.н.



Рыков В.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

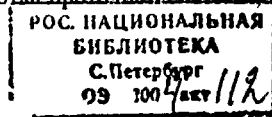
Актуальность темы. Эколого-аналитическому мониторингу токсикантов в настоящее время уделяется повышенное внимание. Это объясняется тем, что антропогенные факторы в биогеохимическом круговороте многих токсичных для человека веществ стали сопоставимы с природными, а порой и превосходят их. Как правило, токсиканты присутствуют в окружающей среде в ничтожно малых количествах, но даже следовые количества таких элементов как As, Hg, Se могут оказывать пагубное воздействие на живые организмы. Получение достоверной информации о содержании этих элементов в объектах окружающей среды возможно лишь при использовании высокочувствительных методов анализа, оснащенных современными измерительными устройствами. Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), как один из самых чувствительных методов анализа, способен успешно решать задачи аналитического контроля за содержанием ультрамалых количеств элементов-токсикантов.

Для определения As, Hg, Se методом ИВ используются ртутные (РЭ), ртутно-графитовые (РГЭ), золото - графитовые, графитовые, угольно-пастовые (УПЭ), а так же различные металлические электроды. Применение таких электродов имеет ряд недостатков: использование токсичной металлической ртути, трудоемких операций формирования и регенерации электродов, неудовлетворительная воспроизводимость аналитического сигнала после механической обработки поверхности электрода. Наиболее широко используются электроды из благородных металлов Pt, Pd, Au. Эти электроды не содержат примесей, химически инертны и имеют достаточно широкую рабочую область положительных потенциалов. Учитывая снижение перенапряжения выделения водорода на Pt и Pd по сравнению с Au, необратимую адсорбцию органических веществ на первых двух металлах, предпочтительны в использовании золотые (объемные и пленочные) электроды. На золотых электродах были достигнуты более низкие пределы обнаружения элементов по сравнению с другими электродами.

Несмотря на очевидные преимущества золотых электродов перед другими твердыми электродами в определении As, Hg, Se, при работе с ними возникают проблемы, заключающиеся в обязательной активации поверхности, путем ее механической и электрохимической обработки, а так же возникновении сильных взаимодействий между материалом электрода и определяемым элементом. Это приводит к необходимости регенерации поверхности электрода и затрудняет их использование в полевых и проточных вариантах. Кроме того, следует отметить высокую стоимость электродов.

Настоящая работа посвящена созданию нового типа вольтамперометрического сенсора для определения As, Hg, Se и разработке методик определения содержания этих элементов в объектах окружающей среды.

Диссертационная работа является частью исследований, проводимых на кафедре химии Уральского Государственного Экономического Университета в рамках программы Министерства образования РФ по следующим направлениям: «Развитие теоретических и практических основ электрохимического анализа объектов окружающей среды и биологических материалов» (1996-2000гг.), проект 210.04.01.020 «Разработка, создание и выпуск опытной партии лабораторного аналитического комплекса «ИВА-5» для контроля качества воды, продуктов и других объектов». (2001-2002), единый заказ-наряд (Тематический план вуза) «Исследование дефектной структуры, термодинамики и кинетики диффузионных, химических и электрохимических процессов в твердых фазах и межфазных границах», проект МНТЦ 342-С «Разработка проточной системы, основанной



на использовании долгоживущего сенсора для определения концентрации токсичных элементов в речных водах» (2001-2002).

Цель работы. Целью диссертационной работы является:

- установление взаимосвязи микрорельефа поверхности сенсора и электрохимического отклика системы, включающей определяемый элемент;
- создание вольтамперометрического сенсора, обеспечивающего высокую селективность и низкие пределы обнаружения элементов, имеющего хорошие метрологические характеристики определения элементов, невысокую стоимость и простую конструкцию, исключающую операции механической обработки поверхности и позволяющую использование в портативных и проточных автоматических устройствах;
- исследование окислительно-восстановительных процессов на поверхности модифицированных толстопленочных графитсодержащих (ТГЭ) сенсоров;
- разработка надежных и экспрессных методик определения содержания ионов ртути, мышьяка и селена в объектах окружающей среды на основе полученных знаний.

Для решения этой задачи необходимо было исследовать микрорельеф поверхности и электрохимические свойства электрода, выбрать материал сенсора, способ его изготовления и модифицирования, выбрать электрохимические способы формирования и регенерации поверхности, оптимальные условия концентрирования и определения элементов, изучить мешающее влияние сопутствующих ионов металлов и органических соединений и предложить способы их устранения.

Научная новизна.

- показано, что уменьшение толщины и получение более мелкодисперсной структуры золотого покрытия электрода приводит к получению с его помощью более симметричного и воспроизводимого аналитического сигнала ртути (АС_{Hg}), не изменяя при этом метрологических характеристик определения ртути по сравнению с традиционно используемыми электродами;

- по результатам* электрохимических исследований и электронной микроскопии показано, что распределение золота в виде отдельных микрокристаллов на поверхности ТГЭ значительно улучшает электрохимические характеристики электрода. Установлено, что модифицированный толстопленочный графитсодержащий электрод (МТГЭ) обладает основными характеристиками ансамбля микроэлектродов и представляет собой самоорганизующийся ансамбль микроэлектродов,

- обнаружен анодный пик на катодной поляризационной кривой, так называемый "обратный ток", который объясняется нами образованием на границе раздела электрод-раствор осадка AuCl, появляющегося при толщине слоя золота на поверхности электрода не менее 80 мкм;

- предложены новые способы модифицирования и электрохимического формирования поверхности толстопленочного графитсодержащего электрода (ТГЭ): нерастворимым соединением золота (пирролидиндителиокарбаминатом золота), смесью растворимого соединения золота с катионообменной смолой и патентохлористоводородной кислотой. Способы модифицирования ТГЭ защищены в патенте на изобретение № 2216727 «Способ изготовления электрода для электрохимического анализа» (дата приоритета 18.06.2002);

Практическая ценность работы

- Разработан новый тип МТГЭ для инверсионного вольтамперометрического определения As, Hg, Se, обеспечивающий низкие пределы обнаружения элементов (0 002

мкг/л Hg(II), 0.2 мкг/л As (III) и 0.03 мкг/л Se (IV)), а так же высокую селективность и экспрессность анализа;

- Разработаны чувствительные, экспрессные методики определения ртути методом ИВ в различных типах вод и в почвах. Предложенные методики имеют свидетельства о метрологической аттестации № 01.09.327/2002, № 253.107/02, выданные Государственным Комитетом Российской Федерации по стандартизации и метрологии ФГУП «Уральский Научно-исследовательский институт метрологии». Диапазон определяемых концентраций ртути в различных типах вод составил от 0.005 мкг/л до 100 мкг/л, в почвах от 0.03 мг/кг до 0.3 мг/кг.

- Разработана методика определения мышьяка методом ИВ в питьевых, природных и сточных водах. Методика имеет свидетельство о метрологической аттестации № 224.01.09.132/2003. Диапазон определяемых концентраций с использованием разработанного сенсора составил от 0.5 мкг/л до 200 мкг/л мышьяка(III).

- Разработана методика определения селена (IV) в питьевых, природных и сточных водах на МТГЭ. Диапазон определяемых концентраций селена с использованием разработанной методики составил от 0.1 мкг/л до 500 мкг/л.

Автор выносит на защиту следующие положения.

- Результаты экспериментального исследования различных золотых электродов;
- Способы предварительного модифицирования толстопленочных графитсодержащих (ТГЭ) и толстопленочных углеродсодержащих (ТУЭ) электродов.
- Способы электрохимического формирования поверхности модифицированного электрода.
- Результаты сравнения микрорельефа поверхности и вольтамперных характеристик золотых и модифицированных толстопленочных углеродсодержащих электродов. Влияние микрорельефа поверхности электрода, размеров и распределения золотых частиц на ней на форму аналитического сигнала, метрологические параметры определения ртути.
- Факт резкой пассивации электрода слоем AuCl, следствием которой является возникновение «обратного тока» на катодной поляризационной кривой.
- Методики определения концентрации ионов ртути и мышьяка в питьевых, природных и сточных водах, определения концентрации ионов ртути в почвах.

Апробация работы. Материалы диссертации изложены на Всероссийской конференции «Экоаналитика - 2000» (Краснодар, 2000г), Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2000» (Новосибирск, 2000г), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва 2002г.), Международном форуме «Аналитика* и аналитики» (Воронеж, 2003г.), V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2003» с международным участием, (Санкт-Петербург, 2003)

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 5 глав экспериментальной части, выводов, списка литературных источников (133 наименования). Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 33 рисунка.

Основное содержание работы представлено в публикациях в виде 2 статей и тезисах 6 докладов и 1 патенте на изобретение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

Электрохимические исследования проводили с использованием инверсионного вольтамперометрического анализатора «ИВА - 5» (производство ООО НПВП «ИВА», г. Екатеринбург) в комплекте с компьютером типа IBM PC (операционная система Windows 95/98); вольтамперометрического комплекса 693 VA Processor в комплекте с 694 VA Stand (производство «Metrohm», Швейцария). Регистрировали циклические, дифференциальные и дифференциально-импульсные вольтамперограммы («ИВА - 5» и VA Processor).

Применяли трехэлектродную электрохимическую ячейку с рабочим объемом 10 мл, как с неразделенными, так и с разделенными анодным и катодным пространствами. В качестве вспомогательного электрода использовали стеклоглеродный стержень, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ - 1М (г. Гомель, Белоруссия). В качестве рабочего (индикаторного электрода) использовали золотой дисковый электрод («Metrohm», Швейцария), импрегнированный графитовый электрод (ИГЭ) (производства ООО НПВП «ИВА» г. Екатеринбург), планарные электроды на основе золотых материалов (фольга, напыленное золото, золотосодержащие пасты) и толстополеночные графитосодержащие (ТГЭ) и углеродсодержащие (ТУЭ) электроды.

Для изготовления золотых планарных электродов были использованы: золотая проволока $d=0,2$ мм марки Зл 999,9, фольга марки Зл 999,9, толщиной 15-20 мкм, (АООТ "Ез ОЦМ", г. Екатеринбург), золотосодержащие пасты G40427 Д (Gwent El.Mat. Ltd., Великобритания), С 5007 (W. C. Heraeus GmbH & Co. KG, Германия) и промышленный компакт - диск (CD-R Gold Ultima, Eastman Kodak Company, Ирландия). Напыление в вакууме проводили на установке ВУП4 (Россия). Удаление органической матрицы пасты осуществляли с помощью отжига при высокой температуре в электронной муфельной печи ЭМП-010 (Аверон, Екатеринбург). Режим отжига золотосодержащих паст задавался на основании термограммы и термограммы золотосодержащей пасты, снятой на дериватографе Q-1500P(Венгрия).

Для изготовления ТГЭ использовали смесь графитового порошка VSp-EG (Германия) и эпоксидной смолы ЕРО - ТЕК типа Q (Швейцария) в соотношении 64 : 36 вес % соответственно. Для изготовления ТУЭ - коммерческие углеродсодержащие пасты С10903 D 14 (Gwent El.Mat.Ltd, Великобритания), Electrodag 423 SS (Acheson, Великобритания) и углеродсодержащие чернила 2513 (Metech, Elvcrson, PA).

В качестве подложек были использованы: стеклотекстолит СТЭФ - 0.5 (1) (Бобровский изоляционный завод, Россия), полиэтилентерефталат («Good Fellow», Великобритания), пластик «Melinex» («Du Pont», Великобритания), ситалл марки СТ50 - 1 (Предоставлена НПО «Автоматика», г. Екатеринбург), керамика марки ОЖО 784000 ТУ (ОАО "Южноуральский завод радиокерамики", Россия)

Для приготовления растворов использовали воду, очищенную тройной дистилляцией и реактивы квалификации о.с.ч.

ЗОЛОТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.

Электрохимические свойства и реакционная способность золотых электродов в значительной степени зависят от микроструктуры золотого покрытия. Допуская, что микроструктура золотого покрытия, зависит от способа ее получения, были изготовлены и исследованы несколько типов золотых электродов. Способы получения золотых электродов из различных золотых материалов и результаты их исследования представлены в таблице 1.

По результатам исследования золотых покрытий было выявлено, что золотосодержащая паста С 5007 и золотой слой компакт-диска содержат электроактивные включения. Высокое содержание меди в пасте С 5007 не позволило использовать эти электроды для определения Hg.

Регистрируемые с использованием золотых электродов аналитические сигналы ртути (AC_{Hg}) не имели симметричной формы, за исключением «напыленного» электрода. Минимальная определяемая концентрация ртути при использовании таких сенсоров была не ниже 1.0 мкг/л, а "найденные" значения концентрации ионов ртути, за исключением «Gwent», составляли 60% от "введенных" значений («напыленный») или были завышены в 1.5-2 раза («компакт - диск» и «фольга»). Способы изготовления золотых сенсоров не лишены недостатков: изготовление электродов напылением в вакууме сопровождалось потерями золота - золотые пленки имели плохую адгезию к полимерным материалам. Изготовление электродов из золотосодержащих паст длительно во времени и требует атмосферы инертного газа.

Таблица 1. Способы изготовления и результаты исследования золотых электродов.

Способ изготовления	Исходный материал	Материал подложки	Результат			
			h, мкм	R, Ом	AC_{Hg} при $C_{Hg(шт)}=2$ мкг/л	
					E, В	I, нА
Напыление в вакууме	золотая проволока марки Зл 999,9	Стеклотекстолит	непроводящее			
		Полиэтилен терефталат (PET)	0,5-1	100-300	0,7	78,8
		Пластик «Melinex»		300-500	0,69	12,2
Метод трафаретной печати	Золотосодержащая паста G40427 Д	Ситалл	80-100	1,4	0,65	97,0
		Керамика нешлифованная		9900	-	-
		Керамика шлифованная		1,4	0,62	27,0
	Золотосодержащая паста С 5007	Ситалл		1,0	-	-
		Керамика		1,0	-	-
Приклеивание фольги	фольга марки Зл 999,9	Стеклотекстолит	15-20	1,0	0,7	16,5
Разрезание компакт-диска.	Промышленный компакт – диск, Толщина золотого слоя составляет 50-100 нм.		0,05-0,1	1,0	0,67	21,6

Использование отличающихся по толщине золотых покрытий не позволило устранить основные недостатки традиционно используемых золотых дисковых и

пленочных электродов, те необходимость активирования рабочей поверхности сенсора и механической регенерации поверхности электрода между анализами в случае возникновения сильных взаимодействий между материалом электрода и определяемым элементом. Принимая во внимание вышеописанные недостатки золотых сенсоров, пришлось отказаться от их разработки и проведения дальнейших исследований с ними.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.

Предыдущие исследования показали, что использование для определения ртути электродов с меньшей толщиной покрытия приводит к получению более выраженных аналитических сигналов ртути. Допуская, что на метрологические характеристики влияет не только толщина, но и поверхностная энергия электрода, был разработан новый тип модифицированного толстопленочного электрода, в поверхностную энергию которого большой вклад вносит графитовая подложка.

Для модифицирования использовали ТГЭ и ТУЭ, изготовленные методом трафаретной печати. Схематичное изображение толстопленочного графитосодержащего электрода представлено на рис.1.

Для изготовления ТГЭ использовали графито - эпоксидную пасту, ТУЭ - углеродсодержащие пасты С10903 D 14, Electrodag 423 SS и углеродсодержащие чернила 2513. В качестве подложек для нанесения электропроводящего слоя были рассмотрены следующие материалы: рулонный электроизоляционный материал (РЕМ), пластик «Мелпек», полиэтилентерефталат (РЕТ) и стеклотекстолит (СТЛ). Рабочая зона размером 2 x 2 мм выделялась с помощью клея «Сementit». Результаты исследований показали, что РЕМ изначально имеющий некоторый изгиб при отверждении электропроводящего слоя сильно деформируется, «Мелпек» обладает гидрофобными свойствами.

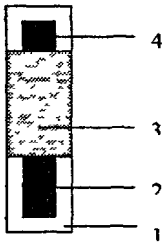


Рис.1. Общий вид планарного сенсора.
1-неэлектропроводящая основа
2- слой электропроводящего материала
3 - слой изолятора
4 - рабочая поверхность сенсора

Оптимальными свойствами для нанесения электропроводящего слоя обладают РЕТ и СТЛ. Из всех рассматриваемых материалов в качестве электропроводного слоя АС_{Hg} был получен при использовании модифицированных электродов, изготовленных из графито - эпоксидной пасты и углеродсодержащие чернила 2513. Таким образом, для модифицирования были выбраны электроды, изготовленные из графито-эпоксидной пасты, нанесенной на стеклотекстолит и углеродсодержащих чернил 2513, нанесенных на РЕТ.

Были предложены следующие способы модифицирования ТГЭ:

Способ. 1. Модифицирование ТГЭ нерастворимыми соединениями золота.

Для модифицирования использовали ТГЭ: а) с необработанной поверхностью; б) с обработанной поверхностью, которую получали путем сглаживания керамическим скребком исходной поверхности ТГЭ. Модифицирование производили последовательным нанесением растворов органического реагента и растворимой соли золота (III)

(способ 2. Модифицирование ТГЭ растворимой солью золота и Nafion).

Осуществляли несколько вариантов модифицирования рабочей поверхности ТГЭ: а) наносили раствор золота (III), после его высыхания при комнатной температуре наносили раствор Nafion; б) наносили раствор золота (III) и раствор Nafion, производя смешивание растворов на поверхности электрода; в) наносили смесь Nafion и золота (III), приготовленную заранее.

Способ 3. Модифицирование ТГЭ золотохлористоводородной кислотой.

На поверхность ТГЭ наносили раствор золотохлористоводородной кислоты.

Электроды, изготовленные всеми способами, сушили при комнатной температуре.

Модифицирование нерастворимой солью золота (МТГЭ-1).

В табл. 2 представлены результаты исследований электродов, модифицированных нерастворимой солью золота с различными - реагентами, рассмотренных в качестве органической составляющей. Как видно из таблицы, лучшие результаты были получены при использовании ТГЭ, модифицированного нерастворимым комплексом Au-ПДТК

Выбор оптимального состава и концентрации комплекса Au (III) - ПДТК проводили на основании зависимости величины тока окисления золота, восстановленного из модифицирующего слоя от соотношения молярных концентраций Au(III) и ПДТК в модифицирующем растворе (рис.2 а), а так же зависимости величины AC_{Hg} от концентрации модифицирующего раствора комплекса золота (рис.2б). Как видно из рисунков максимальную величину ток окисления золота имеет при соотношении Au-ПДТК равном 1 : 1, а самая большая величина AC_{Hg} соответствует концентрации комплекса $5 \cdot 10^{-4}$ М Au-ПДТК.

Таблица 2. Результаты исследования ТГЭ, модифицированных комплексами Au(III)-органический реагент.

Органический реагент	Фон	Результат
Ксиленоловый оранжевый	1М HCl	На вольтамперограмме нет AC_{Hg} . $I_{Au} = 3-10$ мкА
Антипирин	0.1 - 2М HCl	На вольтамперограмме нет сигналов Au и Hg.
Дитизон	0.1 - 1М HCl	$I_{Au} = 15-20$ мкА. AC_{Hg} не обнаружен
Родамин С	0.1М HCl	$I_{Au} = 7-15$ мкА. AC_{Hg} не обнаружен.
Диэтилдитиокарбаминат натрия (ДДК)	0.1 - 1М HCl	$I_{Au} = 4-8$ мкА. $AC_{Hg} = 35$ нА при $C_{Hg}^{2+} =$ 100мкг/л
Пирролидиндитиокар баминат натрия (ПДТК)	0.1 - 1М HCl	$I_{Au} = 2-5$ мкА. $AC_{Hg} = 300$ нА при $C_{Hg}^{2+} =$ 15мкг/л

В случае использования МТГЭ-1, поверхность которого была предварительно сглажена скребком AC_{Hg} появляется только при введении в раствор 2 мкг/л Hg(II). Поэтому в дальнейшем для модифицирования нерастворимым комплексом золота использовали электрод с необработанной поверхностью. Нижняя граница определяемых концентраций ртути с помощью этого электрода составила 0.2 мкг/л Hg(II) ($S_r = 25.3\%$).

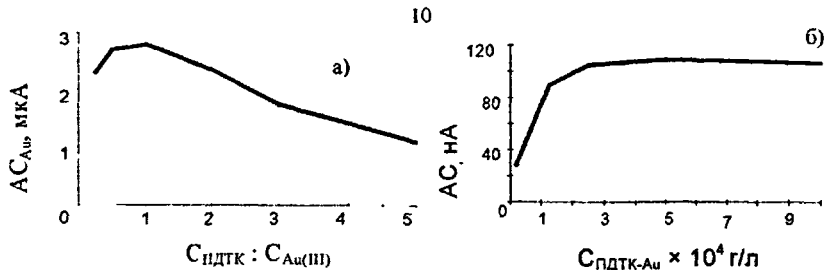


Рис.2. Зависимость величины тока, окисления золота, восстановленного из модифицирующего слоя, от соотношения концентрации ПДТК и Au (III) в модифицирующем растворе (а). Зависимость величины аналитического сигнала ртути от концентрации Au-ПДТК в модифицирующем растворе, (б)

На рис. 3 представлены производные вольтамперограммы ртути, зарегистрированная с помощью МТГЭ-1, поверхность которого не обрабатывалась предварительно.

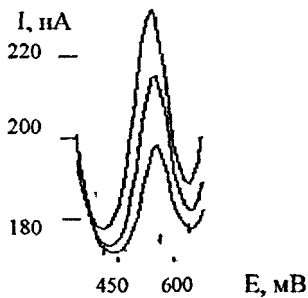


Рис.3. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы ртути, зарегистрированные с помощью МТГЭ-1 ($C_{Au(III)}$, $C_{пдтк}$ = 1:1, модифицировали исходную поверхность ТГЭ)

Условия: 0.1 М H_2SO_4 + 0.004 М HCl + 0, 0.2, 0.4 мкг/л Hg (II)
 $E_{конц} = -1.0$ В, $\tau_{конц} = 300$ с.

Модифицирование ТГЭ растворимой солью золота с катионообменной пленкой Nafion (МТГЭ-2)

Для модифицирования ТГЭ использовали кислые водно-спиртовые смеси (рН 0-1), содержащие 0,5 - 5,0 г/л Au(III) и 0,08 - 0,8 % Nafion. При использовании в смеси растворов Nafion (0,08-0,2%) на вольтамперной кривой был зарегистрирован AC_{Hg} в области потенциалов $+0,50 \pm 0,01$ В. Увеличение концентрации полимера Nafion в модифицирующем слое привело к получению более плотных пленок, которые затрудняли проникновение ионов ртути (II) к поверхности электрода. С увеличением концентрации растворов золота (III) от 0.1 до 2 г/л величина AC_{Hg} возрастает, а, начиная с концентрации 2 г/л золота (III) и выше величина AC_{Hg} практически не изменяется. В качестве оптимальных концентраций спиртовой смеси золота (III) и Nafion были выбраны: 2—3.5 г/л Au (III) + 0.1—0.2% Nafion.

Большую роль в определении ртути на модифицированных Nafion—Au электродах играет структура поверхности электрода. В том случае, если использовали необработанную поверхность электрода или поверхность срезали скребком, на вольтамперной кривой в области потенциалов $+0,25$: $+0,50$ В появлялся "широкий пик"(рис.4 а), сгладить который удалось с помощью полировки поверхности ТГЭ с помощью Al_2O_3 перед модифицированием (рис.4 б). Таким образом, перед модифицированием ТГЭ смесью Nafion—Au поверхность должна быть тщательно отполированной

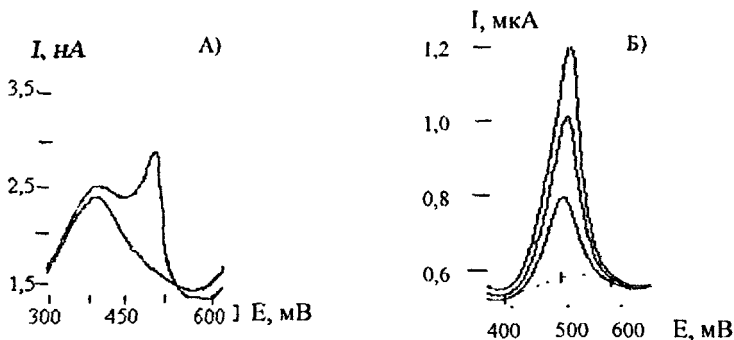


Рис.4. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные с использованием необработанной (А) и полированной (Б) поверхностями МТГЭ-2 в растворе 0.1 М НСl и содержанием Hg (II) 0,10 мкг/л (А), 5, 10, 15 мкг/л (Б). Условия: $E_{\text{конц}} = -200$ мВ, $\tau_{\text{конц}} = 60$ с.

Модифицирование ТГЭ золотохлористоводородной кислотой (МТГЭ-3).

Принимая во внимание, что применение высокодисперсных углеродных материалов является одним из наиболее многочисленных и эффективных методов концентрирования золота на углях различных марок, была предпринята попытка модифицирования ТГЭ золотохлористоводородной кислотой. Прочность удерживания Au (III) в модифицирующем слое поверхностью ТГЭ оценивали путем выдерживания МТГЭ в дистиллированной воде в течение разного времени с последующим восстановлением золота и регистрацией тока окисления золота. Эксперимент показал, что не происходит полной десорбции ионов золота с поверхности при длительном выдерживании (в течение 15 часов) электрода в воде. При использовании для тех же целей стеклоуглеродного электрода и толсто пленочного углеродсодержащего электрода с механически обработанной поверхностью происходила полная десорбция Au (III), что проявлялось в отсутствии тока окисления золота на вольтамперных кривых. Таким образом, из всех рассматриваемых типов электродов адсорбционной способностью к ионам Au(III) обладают только толсто пленочные углеродсодержащие электроды, поверхность которых механически не обрабатывается. Нижняя граница определяемых концентраций ртути, полученная с помощью МТГЭ-3 составила 0.01 мкг/л ($S_{\text{r}} = 20.5\%$), AC_{Hg} имеет симметричную, хорошо поддающуюся измерению форму (рис.5).

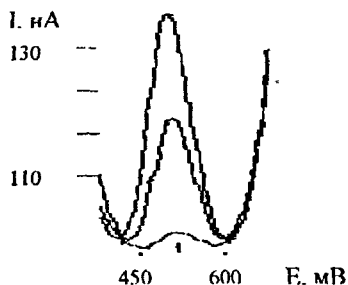


Рис.5. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы ртути, зарегистрированные с помощью МТГЭ-3.

Условия: 0.1 М H_2SO_4 + 0.004 М НСl + 0, 0.2, 0.4 мкг/л Hg(II)

$E_{\text{конц}} = -1.0$ В, $\tau_{\text{конц}} = 300$ с.

Способ электрохимического формирования поверхности модифицированных электродов.

В ходе эксперимента была разработана программа электрохимического формирования поверхности МТГЭ, включающая поляризацию развертками потенциала ($v=2\text{В/с}$) от 0 до -1.5 В и при постоянном потенциале -1.2 В . В случае формирования поверхности МТГЭ-1 по этой программе, вольтамперограммы ртути регистрировалась на восходящей ветви окисления ПДТК в области потенциалов от 0.65 В до 1.1 В . Поэтому для восстановления МТГЭ-1 были введены многократные линейные развертки потенциала от 0.3 до 1.1 В для удаления ПДТК высвободившегося после разрушения комплекса с поверхности электрода.

Из полученных данных следует, что модифицирование ТГЭ золотохлористоводородной кислотой имеет ряд преимуществ перед другими способами модифицирования:

- существенно снижается нижняя граница определяемых концентраций ртути;
- программа восстановления золота из модифицирующего слоя сводится к минимальному количеству стадий поляризации;
- исключается необходимость предварительной подготовки перед модифицированием;
- модифицирование не требует дополнительных реагентов.

В табл. 3 приведено сравнение вольтамперометрических характеристик МТГЭ-1, МТГЭ-2, МТГЭ-3 при определении ртути. Как видно из таблицы лучшие показатели, а именно величина - АС ртути, его воспроизводимость, результаты «введено-найдено», наблюдаются при использовании МТГЭ-3.

Таблица 3. Характеристики определения ртути в модельном растворе, содержащем $0.1\text{ М Н}_2\text{SO}_4 + 0.004\text{ М НСl} + 2\text{ мкг/л Нg(II)}$ при помощи МТГЭ-1, МТГЭ-2, МТГЭ-3.

Электрод	Остаточный ток, нА	Аналитический сигнал ртути			Анализ модельного раствора		
		Е, В	АС, нА	$S_n\%$	найдено	$S_n\%$	R,%
МТГЭ-1	355±104	0,55 ± 0,03	19,79	26,9	1,91	25,3	95,7
МТГЭ-2	526±176	0,48 ± 0,02	2,12	65,3	1,63	46,9	81,6
МТГЭ-3	93±15	0,55 ± 0,02	35,17	13,5	2,01	9,7	100,5

ВЛИЯНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗОЛОТЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.

Физико-химические свойства и реакционная способность золотых электродов в значительной степени зависят от микроструктуры золотого покрытия. Учитывая, что состояние поверхности так же определяет и электрохимические свойства электрода, была изучена взаимосвязь микрорельефа поверхности электродов и их электрохимических характеристик.

Электроды с видимым золотым покрытием (золотой дисковый, золотой пленочный, «фольга» (изготовленный путем приклеивания золотой фольги на полимерную основу), «Gwent» (изготовленный путем нанесения золотосодержащей пасты методом трафаретной печати и последующим отжигом при высокой температуре) и «напыленный» (изготовленный путем напыления золота в вакууме)) были выделены в

первую группу, а электроды, на поверхности которых визуально не наблюдались золотая пленка или частички золота (модифицированные толсто пленочные графит- или углеродсодержащие), - во вторую группу

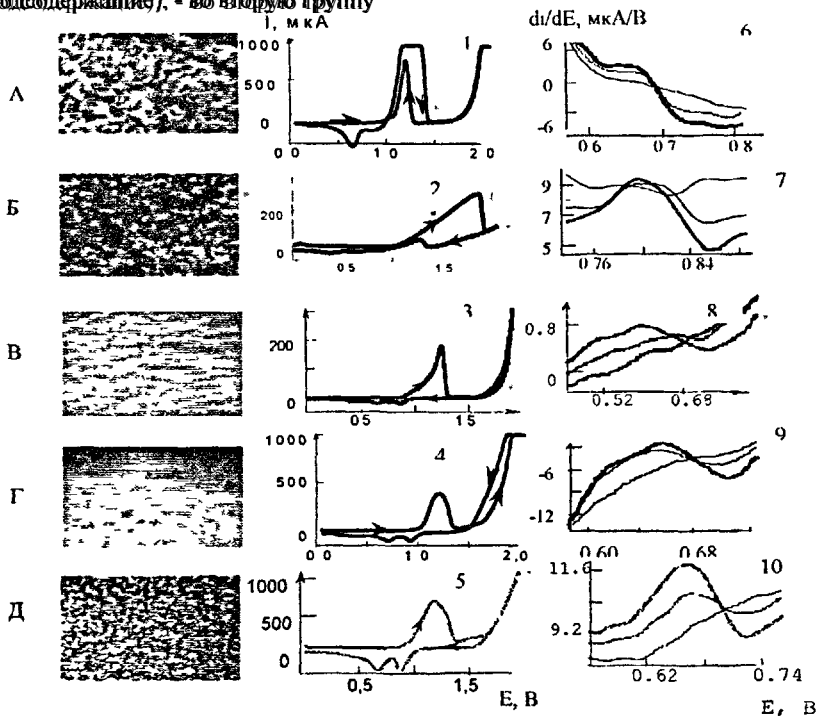


Рис.6. Фотографии поверхности золотого объемного (А), "Gwent" (Б), "фольги" (В), золотого пленочного (Г) и "напыленного" (Д) электродов, полученные с помощью оптического микроскопа МИМ - 8 (увеличение в 400 раз), а так же соответствующие им циклические вольтамперограммы (1 - 5), зарегистрированные при поляризации электродов в 0.1 М НСl, и дифференциальные анодные вольтамперограммы ртути (6 - 10), зарегистрированные при поляризации электродов в 0.1 М Н₂SO₄ + 0.004 М НСl + 0,2,4 мкг/л Нg(II)

Поверхность электродов первой группы исследовали с использованием оптического микроскопа. На рис. 6 представлены фотографии поверхностей электродов первой группы. Сравнивая фотографии, легко заметить, что наиболее равномерную, мелкодисперсную структуру поверхности имеет золотой пленочный и "напыленный" электроды. Поверхность золотого объемного электрода и "Gwent" состоит из крупнодисперсных частиц неопределенной формы, расположенных хаотично. Структура поверхности "фольги" выглядит более упорядоченной. Ее можно представить, как чередование достаточно крупных по размерам и вытянутых по форме кластеров.

Несмотря на явные отличия микроструктуры поверхности электродов первой группы, их электрохимические свойства приблизительно одинаковы. Растворение золота на анодной ветви циклической вольтамперной кривой начинается при потенциале 0.85 — 0.9 В. На всех кривых регистрируется сигнал при потенциале 1.2 В ± 0.05 В, который

соответствует окислению Au(0) до Au(III) и Au(I). На катодной ветви регистрируются два сигнала при потенциале $0.8\text{В} \pm 0.05\text{В}$ (Au(I) \rightarrow Au(0)) и при потенциале $0.6\text{В} + 0.05\text{В}$ (Au(III) \rightarrow Au(0)). Обращает на себя внимание тот факт, что в некоторых случаях при регистрации вольтамперной циклической кривой в растворе 0.1М НСl с использованием золотых электродов на катодной ветви фиксируется "обратный ток" при потенциале $1.2\text{В} \pm 0.05\text{В}$ (рис.6 кривые 1,2), представляющий собой резкое увеличение анодного тока при катодной развертке потенциалов. Это обусловлено тем, что на поверхности золотых электродов при анодной развертке потенциала образуется осадок AuCl, который при катодной развертке в области потенциалов $1.25 \pm 0.05\text{В}$, очевидно, растворяется и освобождающаяся от осадка золотая поверхность начинает окисляться. Дополнительные исследования показали, что одним из условий появления обратного тока в системе Au электрод - Au^+ - Cl является определенная толщина слоя золота на электроде, которая должна быть, не менее 80 мкм . Аналитические сигналы ртути, полученные с использованием электродов первой группы (рис.6 кривые 6-9) в модельных растворах, содержащих 2 и 4 мкг/л Hg(II), имеют искаженную, плохо поддающуюся обработке и измерению форму. Сигнал наиболее симметричной формы был получен при использовании "напыленного" электрода, который имеет наименьшую толщину покрытия (рис.6, кривая 10).

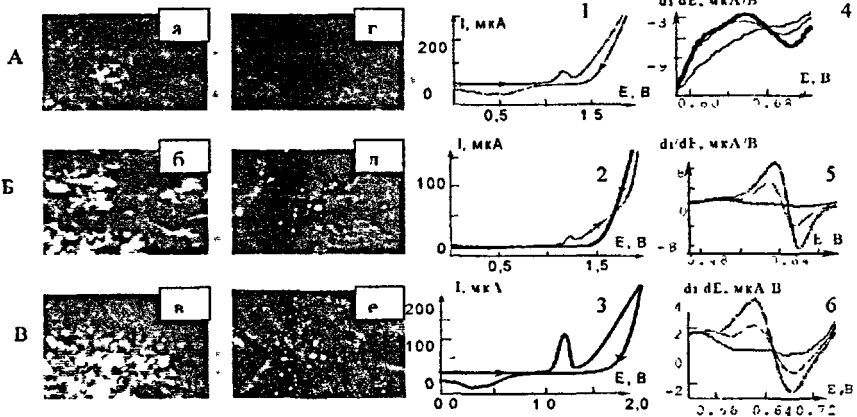


Рис.7. Фотографии поверхности МТГЭ-4 (сглаженная поверхность) (А), МТГЭ-3(Б), МТГЭ-3(Б), полученные с помощью оптического микроскопа МИМ - 8 (а, б, в) (увеличение в 400 раз) и сканирующего электронного микроскопа Philips XL - 30 (г, д, е) (увеличение в 7000 раз), и соответствующие им циклические вольтамперограммы (1,2,3), зарегистрированные при поляризации электродов в 0.1М НСl , и дифференциальные анодные вольтамперограммы ртути (4,5,6), зарегистрированные при поляризации электродов в $0.1\text{М Н}_2\text{SO}_4 + 0.004\text{М НСl} + 0,2,4\text{ мкг/л Hg(II)}$.

На рис. 7 представлены фотографии поверхности МТГЭ и МТУЭ, полученные с использованием оптического и электронного сканирующего микроскопа. Как видно из фотографий, рельеф углеродсодержащей основы электродов отличается еще большей неровностью по сравнению с рельефом поверхности электродов первой группы. Наиболее четко эта картина проявляется в случае МТГЭ-3, поверхность которого не сглажена (фотографии Б). При более детальном рассмотрении фотографий можно видеть

небольшие белые пятна на поверхности МТГЭ-3 и МТУЭ, которые практически отсутствуют на поверхности МТГЭ - 4 (поверхность сглажена с помощью керамического скребка).

Для установления качественного состава этих пятен был проведен энерго-дисперсионный анализ на разных участках поверхности толстопленочных модифицированных углеродсодержащих электродов. Результаты этого анализа представлены на рис. 8 а и 8 б в виде элементарно-энергетических спектров. Из этих спектров следует, что на участке поверхности (участки выделены кружками), не содержащем белого пятна, отсутствуют атомы золота, а на участке поверхности, внутри которого находится белое пятно, атомы золота присутствуют. В дальнейшем белые пятна на фотографиях поверхности МТУЭ-3 и МТУЭ мы идентифицировали, как мельчайшие частички золота.

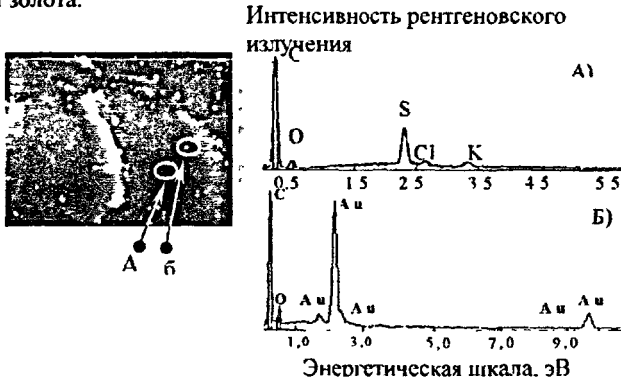


Рис 8. Фотография поверхности МТГЭ - 3 с выделенными участками (а и б) и энерго - дисперсионные спектры соответствующие выделенным участкам. Использован электронный сканирующий микроскоп Philips XL - 30 с энерго - дисперсионной приставкой ЭДАКС.

На площади поверхности МТГЭ-3, равной 420,5 мкм², находится 36 частиц золота, имеющих размер 0.56 мкм, расположенных друг от друга на расстоянии 3 0 мкм и 110 частиц, имеющих размер 0.2 мкм - на расстоянии 1.0 мкм. На основной части рабочей поверхности МТГЭ - 4 практически отсутствуют частицы золота.

Процесс окисления золота на электродах второй группы начинается при потенциале 1.0 В, а максимальный анодный ток окисления золота регистрируется при потенциалах 1.23 ± 0.02 В. На катодной ветви циклических вольтамперограмм электродов второй группы регистрируется два сигнала, сдвинутых на 0.25-0.35 В по оси потенциалов в более отрицательную область по сравнению с потенциалами катодных сигналов, наблюдаемых на электродах первой группы.

Ранее показано, что энергетический спектр металлов можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{lll}
 \mathbf{M}_I & \mathbf{M}_{II} & \mathbf{M}_{III} \\
 \Delta G^{\circ} < 0 & \Delta G^{\circ} = 0 & \Delta G^{\circ} > 0 \\
 \eta < 0 & \eta = 0 & \eta > 0 \\
 & \eta = E_p - E_{н} &
 \end{array}$$

г M_I , M_{II} , M_{III} металлы в первом, втором (равновесном) и третьем энергетическом состояниях; ΔG° – избыточная поверхностная свободная энергия Гиббса, кДж/моль; E_p – равновесный потенциал В; E_m – потенциал максимума тока, В.

Принимая во внимание взаимосвязь работ выхода электрона из золота (4.78 эВ) и графита (4.70 эВ), а также соотношение

$$G^\circ = \alpha \kappa \Delta \Phi,$$

где $\alpha = 0.5 \text{ В/эВ}$; κ - коэффициент, служащий для согласования систем единиц; $\Delta \Phi$ - разность работы выхода из металла и электрода, можно заключить, что выделение золота на графите должно происходить с перенапряжением в виде энергетически богатых микрокристаллов преимущественно на активных местах (выступающих участках поверхности). При этом весьма развитая поверхность графитсодержащей подложки, очевидно, вносит значительный вклад в общую энергию системы ($\Delta G^\circ > 0$). Поэтому разряд золота на поверхности электродов второй группы происходит при более отрицательных потенциалах, чем на более гладких электродах первой группы.

Таким образом, к моменту выделения ртути мы имеем близкую к равновесию систему на электродах первой группы и систему энергетически богатую и далекую от равновесного состояния второй группы. Выделение ртути на «сплошном» золотом покрытии облегчается ее взаимодействием с золотом (4.55 эВ (Hg) и 4.76 эВ (Au), $\Delta G^\circ < 0$). В случае системы графит - золото - ртуть $\Delta G^\circ = |\Delta G^\circ_{\text{графит-Au}}| - |\Delta G^\circ_{\text{Au-Hg}}| > 0$, таким образом можно считать, что неравновесность системы графит - золото - ртуть сохраняется. Последнее, приводит к значительному сдвигу потенциалов разряда-ионизации ртути в отрицательную сторону (на 50-100 мВ) на электродах второй группы по сравнению с электродами первой группы.

Хорошо выраженный аналитический сигнал ртути был получен с использованием МТГЭ-3 и МТУЭ (рис. 7, кривые 5,6). С использованием МТГЭ - 4, поверхность которого сглажена, регистрируется аналитический сигнал ртути с искаженной восходящей ветвью (рис. 7, кривая 4). Сравнение электрохимических характеристик золотого объемного, золотого пленочного, золотых планарных и модифицированного растворимой солью золота толстопленочного графит- и углеродсодержащих сенсоров на примере определения ртути показало, что наилучшими показателями: формой и величиной АС (рис 6 и 7), его воспроизводимости (S_r), а также правильности (R.) и воспроизводимости (S.) результатов анализа модельного раствора обладает МТГЭ-3 (табл.4).

При исследовании вольтамперных характеристик МТГЭ-3 и МТУЭ были обнаружены свойства присущие ансамблям микроэлектродов, а именно:

- распределение частиц золота на поверхности электрода размером не более 1 мкм на расстоянии в 20-30 раз превышающем размера частиц;
- низкий ток, протекающий через систему микроэлектродов;
- возможность определения изучаемых элементов без перемешивания;

быстрый отклик на реакции, проходящие на поверхности электрода. Это ведет к возможности использования ИВ с коротким временем анализа, на который не влияют процессы, такие как восстановление кислорода;

- большое соотношение «полезный сигнал»/«остаточный ток», которое ведет к снижению предела обнаружения определяемых элементов.

Отличительные особенности разработанного электрода от ранее известных ансамблей микроэлектродов состоят в том, что самоорганизация золотого покрытия на поверхности МТГЭ - 3 происходит в процессе электрохимического формирования модифицирующего слоя.

Таблица 4. Характеристики определения ртути в модельном растворе, содержащем 0.1M H₂SO₄ + 0.004 M HCl + 2мкг/л Hg(II) с использованием различных золотых и золотосодержащих электродов. (P = 0.95, n=5)

Электрод	Аналитический сигнал ртути					Анализ модельного раствора				C _{нпг} , мкг/л
	форма	E, В	dI/dE, мкА/В (C _{нпг} =2мкг/л)	Sr,%	Полезный сигнал/ остаточный ток, × 10 ³	C, мкг/л	Sr,%	R,%		
Объемный	Несимметричный (искажена нисходящая ветвь)	0,66 ± 0,02	5,73	17,2	22,8	4,25	30,6	212,5	2,0	
Пленочный	Несимметричный (искажена восходящая ветвь)	0,68 ± 0,02	1,41	32	1,25	1,85	25,1	92,5	2,0	
компакт-диск	Несимметричный (искажена восходящая ветвь)	0,67 ± 0,02	7,95	8,57	10,8	2,74	19,9	137	2,0	
Фольга	Несимметричный (искажена восходящая ветвь)	0,7 ± 0,02	0,13	9,70	2,63	4,14	17,5	207	2,0	
«Gwent»	Симметричный	0,82 ± 0,02	2,52	18,81	15,4	2,1	22,9	105	2,0	
Нанольный	Несимметричный (искажена восходящая ветвь)	0,7 ± 0,02	0,57	9,45	3,34	1,17	13,4	58,5	1,0	
МТЭ-4	Несимметричный (искажена восходящая ветвь)	0,72 ± 0,02	-	-	-	-	-	-	50,0	
МТЭ-3	Симметричный	0,62 ± 0,02	10,66	5,2	319,0	2,02	7,3	101	0,01	
МТУЭ	Симметричный	0,65 ± 0,02	3,33	3,7	66,0	2,11	4,5	105,5	0,01	

Рассмотрение всех выше перечисленных фактов позволило определить разработанный электрод, как самоорганизующийся ансамбль микроэлектродов, одним из главных преимуществ которого перед ранее известными является то, что формирование ансамбля микроэлектродов не требует дополнительных устройств и сложных операций

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ, МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА.

При разработке методик необходимо было определить оптимальные условия определения **As**, **Hg**, **Se**. В качестве фоновых электролитов рассматривались следующие растворы:

Hg - 0.05-1 М **HCl**, 0.01 М ацетатный буфер, 0,5 М **NaCl**+ 0,01 М **HCl**, 0,1М **KNO₃**, 0,25 М **NaSCN**, 0,1 М **HClO₄**+2,5 М **HCl**, 0,1 М **H₂SO₄** + 0,004М **HCl**. **AC_{Hg}** был получен в солянокислых растворах и растворе, содержащем 0,1 М **H₂SO₄** + 0,004М. Учитывая, что увеличение содержания хлорид-ионов в растворе приводит к сдвигу потенциалов окисления меди и ртути, вплоть до полного перекрытия сигналов друг другом, оптимальным фоновым электролитом был выбран раствор, содержащий 0,1 М **H₂SO₄** + 0.004М.

As - 0.05М **HCl**, 0.1М **HCl**, 0.35М **HCl**, 0.5М **HCl**, 0.7М **HCl**. В качестве фонового электролита был выбран раствор состава 0.5М **HCl**, при использовании которого **AC_{As}** имеет наибольшую величину.

Se - 0.05-1.0 М **H₂SO₄**, 0.05-1.0 **HClO₄**, 0.05-1.0 **H₃PO₄**. Самая большая величина аналитического сигнала селена, и меньшее содержание селена (IV) в холостом опыте наблюдались при использовании 0.1 М **HClO₄**.

Выбор оптимальных условий электролиза был сделан по результатам исследований зависимостей величины **AC_{Hg, As, Se}** от потенциала электрода в стадии концентрирования, продолжительности концентрирования и концентрации соответствующих ионов в растворе для определения ртути, мышьяка и селена.

На рис. 9 (а, б) приведены зависимости от потенциала электрода в стадии концентрирования и продолжительности концентрирования для определения ртути, мышьяка и селена. Можно видеть, что электролиз при потенциалах (-1.0) В в течение 60 сек. оптимален для формирования **AC_{Hg}**, (-0.7) В – **AC_{As}**, (-0.5) В – **AC_{Se}**. Прямопропорциональная зависимость между сигналом и продолжительностью концентрирования (рис.9 б) наблюдается от 0 до 420 с. для ртути при концентрации ионов ртути в растворе 2 мкг/л, от 0 до 120 с. для мышьяка при концентрации ионов мышьяка в растворе 5 мкг/л и от 0 до 300 с. для селена при концентрации ионов селена в растворе 10 мкг/л. На рис.9 (в) представлена зависимость величины аналитического сигнала ртути, мышьяка и селена от концентрации соответствующих ионов в растворе. Прямопропорциональная зависимость между указанными величинами сохраняется в интервале концентраций 0-30 мкг/л (**Hg** (II)), 0-20 мкг/л (**As** (III)), 0-50 мкг/л (**Se** (IV))).

На основании исследований можно рекомендовать следующие условия для: 1) концентрирования и определения ионов ртути (II) в растворе: 0.1 М **H₂SO₄** + 0.004 М **HCl**, **E_{конц}** = -1.0 В, **τ_{конц}**=30-180 с.; 2) концентрирования и определения ионов мышьяка (III) в растворе: 0.5 М **HCl**, **E_{конц}** = -0.7 В, **τ_{конц}**=10-30 с.; 3) концентрирования и определения ионов селена (IV) в растворе: 0.1 М **HClO₄**, **E_{конц}** = -0.5 В, **τ_{конц}**=60-300 с. Характеристики определения ртути, мышьяка и селена методом ИВ с использованием МТГЭ-3 представлены в табл.5

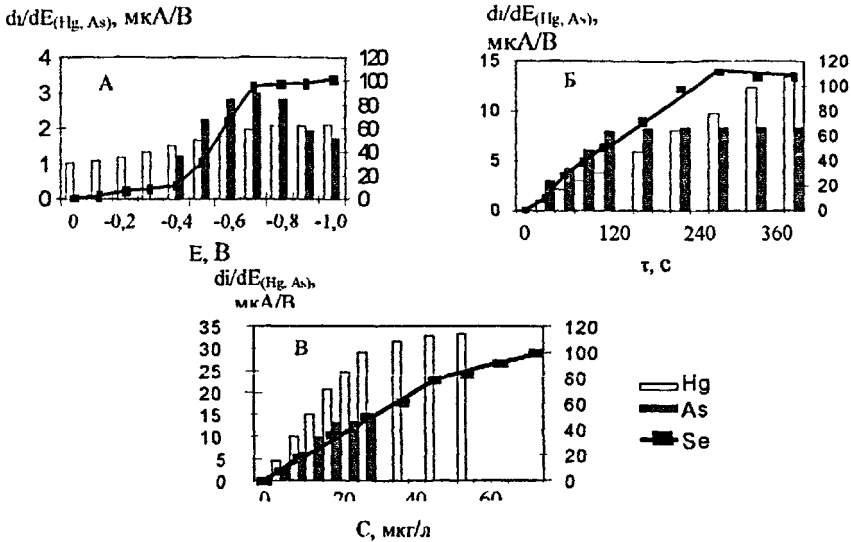


Рис 9. Зависимости аналитического сигнала ртути, мышьяка и селена от потенциала концентрирования (А), продолжительности концентрирования (Б) и концентрации ионов ртути (II), мышьяка (III) и селена (IV) в растворе (В).

Таблица 5. Характеристики определения ртути, мышьяка и селена методом ИВ с использованием МТГЭ-3

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, мкг/л	Характеристики градуировочной зависимости $di/dE = a + bc$			ПО, мкг/л
		a	b	г	
Hg	0.005 – 30.0	1.02 ± 0.06	157.95 ± 0.97	0.9996	0.002
As	0.5 – 20.0	-19.47 ± 1.36	49.43 ± 0.26	0.9997	0.2
Se	0.1 – 50.0	1.3 ± 0.1	14.99 ± 0.031	0.9999	0.03

Изучено мешающее влияние посторонних ионов на определение ртути, мышьяка и селена методом ИВ с использованием МТГЭ-3. Показано, что определению ртути не мешают 100-кратные избытки $Tl(I)$, $Pb(II)$, $Bi(III)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $V(V)$, 350-кратные избытки $Al(III)$, $Zn(II)$, $Mo(VI)$, $Cd(II)$, $Sn(IV)$. Определению мышьяка не мешают 150-кратные избытки $Cd(II)$, $Mo(VI)$, $Bi(III)$, $Tl(I)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$ и 300-кратные избытки $V(V)$, $Al(III)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$. Определению селена не мешают 10-кратные избытки $Zn(II)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$, $Fe(III)$ и 200-кратные избытки $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Cr(II)$. Для устранения мешающего влияния посторонних ионов при определении мышьяка и селена предложено использовать катионо- и анионообменные колонки типа Hypersep IC-H и Hypersep IC-OH, соответственно. Показано, что наибольшее мешающее влияние при определении ртути оказывают ионы меди. Мешающее влияние $Cu(II)$ на определение ртути устраняется с помощью выдерживания электрода после стадии концентрирования при потенциале 0.35-0.4 В. Мешающее влияние органических веществ, входящих в состав природных вод устраняли с помощью УФО.

Были разработаны методики определения ртути и мышьяка в питьевых, природных и сточных водах. Методики проверены на правильность независимым методом сравнения (табл. 6) и методом стандартных добавок (табл.7,8).

Таблица 6. Сравнение результатов анализа природных и сточных вод на содержание мышьяка и ртути методами инверсионной вольтамперометрии (ИВ), атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (АЭС - ИСП) и ферментативного тест-метода (ФТМ). (n = 3, P = 0,95)

Объект	Содержание As, мкг/л		Содержание Hg, мкг/л		
	ИВ	АЭС-ИСП	ИВ	АЭС-ИСП	ФТМ
Хозбытовые стоки	1.2±0.2*	1.5±0.6			
Подземная вода Скважина № 1	менее 0.1*	0.05±0.03	0.15±0.04*	0.2±0.1	
р. Исеть	0.7±0.3*	0.6±0.3	0.34±0.08	0.19±0.09	0.29±0.08
Подземная вода Скважина № 2,	0.33±0.07*		0.04±0.01*		0.03±0.01
Скважина № 2 +0.050 мкг/л Hg(II)			0.10±0.03		0.11±0.04
Скважина № 2 +0.200 мкг/л Hg(II)			0.25±0.06	0.18±0.09	0.26±0.07
Морская вода	1.3±0.2		0.024±0.006		0.02±0.01

*-анализ проведен с предварительным ультрафиолетовым облучением пробы.

Таблица 7. Результаты измерения содержания ионов ртути в пробах природных, питьевых и сточных вод и в пробах вод с добавкой

Наименование исследуемого объекта	Содержание Hg в рабочей пробе, мкг/л	Величина добавки, мкг/л	Содержание Hg в рабочей пробе с добавкой, мкг/л
Черное море, Геленджик	0,010 ± 0,002	0,010	0,021 ± 0,003
Азовское море	0,022 ± 0,004	0,050	0,086 ± 0,008
Черное море, Адлер	0,09 ± 0,01	0,10	0,19 ± 0,01
Скважина Новосвердловская ТЭЦ	0,034 ± 0,002	0,200	0,24 ± 0,01
Водопроводная вода г. Екатеринбург	0,48 ± 0,09	0,50	0,93 ± 0,16
р. Исеть	5,6 ± 0,3	5,0	10,5 ± 0,8
р. Исеть + 100 мкг/дм ³ Hg(II)	106,9 ± 7,6	100,0	209,0 ± 3,1

Таблица 8. Результаты анализа питьевых природных и сточных вод на содержание мышьяка (III).

Наименование исследуемого объекта	Содержание As в рабочей пробе, мкг/л	Величина добавки, мкг/л	Содержание As в рабочей пробе с добавкой, мкг/л
Вода водопроводная	0,83 ± 0,04*		
	0,84 ± 0,07	10,0	10,7 ± 0,5
р.Тобол, г. Курган	3,0 ± 0,7*		
	7,2 ± 0,9		
Карабашский пруд	48,7 ± 2,1	10,0	64,7 ± 3,5
Карабашский пруд, сброс с мет.цеха	-		
	59,4 ± 4,9*	30	87,6 ± 5,0

*-анализ проведен без предварительного ультрафиолетового облучения пробы.

Методики прошли метрологическую аттестацию в Уральском научно-исследовательском институте (УНИИМ) и имеют свидетельства государственного образца № 01.09.327/2002, № 224.01.09.132/2003.

При разработке методики определения валового содержания ртути в почвах были предложены различные способы химического озоления пробы.

Таблица 9. Результаты анализа стандартных образцов типа СДПС почвы дерново-подзолистой, разложенных различными способами, на содержание ртути методом ИВ. (n=5, P=0.95).

ГСО почвы	Содержание ртути в ГСО почвы, масс % × 10 ⁵	Найденное содержание, масс % × 10 ⁵			
		Способ разложения			
		HNO ₃	HNO ₃ + H ₂ O ₂	HNO ₃ + HF + HClO ₄	H ₂ SO ₄ + KMnO ₄
СДПС-1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,03	0,19 ± 0,09	0,09 ± 0,03	0,02 ± 0,01
СДПС-2	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1
СДПС-3	3,0 ± 1,0	3,0 ± 0,5	2,3 ± 0,7	1,1 ± 0,4	2,1 ± 0,7

Наиболее полное извлечение ртути (II) было получено при обработке пробы концентрированной HNO₃. Результаты анализа почв (табл. 9) сравнивались с аттестованными значениями ртути в стандартных образцах дерново-подзолистых почв. Методика прошла метрологическую аттестацию и имеет свидетельство государственного образца №253.107/02.

Была разработана методика определения селена в питьевых, природных и сточных водах. Правильность методики определялась методом стандартных добавок. Результаты анализа вод также сравнивались с результатами, полученными с использованием других типов ТГЭ (табл.10).

Таблица 10. Результаты анализа вод на содержание селена, полученные с использованием ТГЭ трех типов ($n = 5$, $P = 0.95$).

Объект	Содержание Se (IV), мкг/л		
	МТГЭ-3	МТГЭ- Hg(SCN) ₂	ТГЭ-ДАН
Водопр. вода	-	-	-
Водопр. вода + 5 мкг/л Se (IV)	5.4 ± 0.9	4.7 ± 0.7	5.1 ± 0.7
Р. Чусовая	0.10 ± 0.02	-	0.10 ± 0.06
р. Чусовая + 5 мкг/л Se (IV)	5.0 ± 0.4	5.0 ± 0.4	5.1 ± 0.3

Сравнение данных, полученных разными методами и методом стандартных добавок, свидетельствует о правильности и вполне приемлемой воспроизводимости результатов определения ртути и мышьяка и селена методом ИВ с использованием МТГЭ-3. Из таблиц также следует, что анализ некоторых типов природных вод (морских, подземных) можно проводить без предварительной подготовки пробы. В этих случаях возможен частичный speciation анализ. Сравнение данных результатов анализа почв на содержание ртути с аттестованными значениями в стандартных образцах свидетельствует о правильности определения ртути методом ИВ с использованием МТГЭ-3.

ВЫВОДЫ.

1. Методами электронной и оптической микроскопии изучен микрорельеф поверхности золотых и модифицированных графит-углеродсодержащих электродов. Результаты исследований позволили определить МТГЭ, как самоорганизующийся ансамбль микроэлектродов. Распределение золота в виде отдельных микрокристаллов на поверхности электрода значительно улучшает электрохимические характеристики электрода, по сравнению с традиционно используемыми золотыми электродами.

2. Обнаружены аномальные явления в системе Au электрод - Au^+ - Cl⁻, заключающиеся в возникновении анодного («обратного») тока на катодной поляризационной кривой. Эти явления объясняются нами формированием слоя AuCl при анодной поляризации электрода и толщиной золотого слоя не менее 80 нм.

3. Показано, что различные способы получения «сплошного» золотого покрытия электродов существенно не изменяют электрохимические свойства поверхности золота и метрологические характеристики определения ртути с помощью этих электродов.

4. Впервые предложен в качестве электрохимического сенсора для определения Hg(II), As(III), Se(IV) предварительно модифицированный толсто пленочный графитсодержащий электрод. В отличие от ранее используемых разработанный сенсор имеет ряд преимуществ:

Значительное снижение предела обнаружения элементов. C_{min} при определении ртути с использованием разработанного электрода составила 0.002 мкг/л, при определении мышьяка - 0.2 мкг/л, при определении селена - 0.03 мкг/л.

Простота конструкции: планарная форма электрода позволяет использовать метод факерной печати для массового изготовления электрода.

Исключение операций механической обработки поверхности.

Низкая стоимость электрода для изготовления используются доступные и недорогие материалы графит- и углеродсодержащие пасты. Расход дорогостоящего реактива - раствора растворимой соли золота - сведено до минимума (5 нг на один сенсор)

5. Предложены три способа модифицирования толсто пленочного графитсодержащего электрода: нерастворимым соединением золота (Au-ПДТК), смесью растворимой соли

золота и катионообменного полимера (**Au- Nafion**) и золотохлористоводородной кислотой. Последний способ выбран как оптимальный, поскольку не требует дополнительных реагентов, исключает механическую обработку перед модифицированием, а так же является наиболее чувствительным к определению ионов ртути (II) в растворе.

6. Разработан алгоритм электрохимического формирования поверхности линейными развертками потенциала от 0В до -1.5 В ($v=2$ В/с) с последующей поляризацией электрода при потенциале -1.2 В в течение 1-2 минут

7. Выбраны оптимальные условия концентрирования и определения **Hg(II)**, **As(III)** **Se(IV)** в растворах с применением МТГЭ-3. Установлен диапазон линейности определяемых концентраций для каждого элемента с использованием МТГЭ-3: для **Hg(II)** от 0,005 мкг/л до 30,0 мкг/л, для **As(III)** от 0,5 мкг/л до 20,0 мкг/л, для **Se(IV)** от 0,1 мкг/л до 50,0 мкг/л.

8. Оценен фактор селективности при определении **Hg(II)**, **As(III)** и **Se(IV)**. Показано, что основными мешающими ионами при определении ртути (II) является **Cu(II)**. Мешающее влияние **Cu(II)** (350-кратный избыток) можно устранить с помощью выдерживания электрода после стадии концентрирования при потенциале растворения меди, равном 0.35 0.4 В.

Предложено устранение мешающего влияния посторонних ионов металлов при определении **As(III)** и **Se(IV)** с помощью катионо- и анионообменные колонки, типа **Hyperserp IC – H** и **Hyperserp IC – OH**, соответственно.

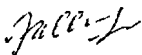
9. Разработаны экспрессные и надежные методики определения ртути (II) и мышьяка (III) в питьевых, природных (в том числе морских) и сточных водах и ртути (II) в пробах почв методом ИВ. По результатам оценки метрологических характеристик оформлены свидетельства о метрологической аттестации методик.

Разработана методика определения селена (IV) в питьевых природных и сточных водах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Шальгина Ж.В. Сенсор для определения электроположительных элементов// Журн. Анал. Химии, т.57, № 10, с. 1116 -1121.
2. Стожко Н.Ю., Колядина Л.И. Шальгина Ж.В., Камышов В.М., Брайнина Х.З. Определение **Cu**, **Pb**, **Cd**, **Zn**, **Ni**, **Hg** в почвах методом инверсионной вольтамперометрии.// Ж. Заводская лаборатория, 2003, т.69, №7, с. 10-15.
3. Х.З. Брайнина, А.В. Иванова, Н.А. Малахова, С.Ю. Сараева, А.Н. Козицина, Л.В. Алешина, Ж.В. Шальгина. Патент на изобретение № 2216727. Способ изготовления электрода для электрохимического анализа. Дата приоритета 18.06.2002
4. Н.Ю. Стожко, Н.А. Малахова, Ж.В. Шальгина, Х.З. Брайнина. Безртутный электрод в инверсионной вольтамперометрии// Тез. докл. IV Всероссийской конференции «Экоаналитика - 2000», Краснодар, 2000г. с. 133-134.
5. Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шальгина, Х.З. Брайнина. Определение ртути в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии.// Тез. докл. VI Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2000», Новосибирск, 2000г. с.70-71.
6. Шальгина Ж.В., Колядина Л.И., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю. Модифицированный толстопленочный графитовый электрод для инверсионного вольтамперометрического определения мышьяка.// Тез. докл. Поволжской конференции по аналитической химии, Казань, 2001г., с.57.

7. А.З.Брайнина, Ж.В. Шалыгина, Н.Ю. Стожко. Модифицированный толсто пленочный электрод для определения электроположительных элементов// Тез. докл. Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва 2002г. стр.125.
8. Н.Ю. Стожко, Ж.В. Шалыгина, Х.З. Брайнина. Модифицированные толсто пленочные графитсодержащие электроды для определения селена// Тез. докл. Международного форума «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2003, т.1, с.240.
9. Малахова Н.А., Шалыгина Ж.В., Стожко Н.Ю. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия селена (IV) с использованием толсто пленочного графитсодержащего сенсора// Тез. Докл. V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2003» с международным участием, Санкт-Петербург, 2003, с.239.



Поз. 324. Подписано в печать 30.01.2004

Формат бумаги 60 x 841/16. Бумага для множительных аппаратов..

Печать плоская.

Усл. печ. л. 1,25

Заказ 5

Тираж 130 экз

Издательство Уральского государственного экономического университета

Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62

n° - 2780