

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА**

На правах рукописи

ЛУНИНА ВЕРОНИКА КЕСТУЧЁ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ
ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОЛОВА (II,IV) И СУРЬМЫ (III,V)
МЕТОДАМИ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Москва
2004**

**Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Шпигун Лилия Константиновна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Петров Сергей Иосифович

доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель науки РФ
Брайнина Хьена Залмановна

Ведущая организация:

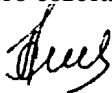
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Защита состоится « 2 » июня _____ 2004 г. в 11 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Автореферат разослан « 29 » апреля _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Кандидат химических наук



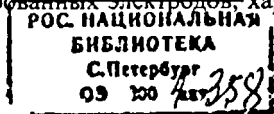
Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее десятилетие проблема определения следовых содержаний р-элементов (олова, сурьмы и свинца) в экологически важных объектах становится всё более актуальной. Это связано, с одной стороны, с постоянно возрастающим применением этих металлов в промышленности, а, с другой стороны, с их высокой токсичностью. Согласно законодательным документам Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации и Совета Европейских Сообществ, соединения Sb и Pb относятся к приоритетным загрязнителям, содержание которых в естественных водоемах не должно превышать 30 - 50 нг/мл. В техногенезе олово относится к общетоксичным металлам, предельно допустимая концентрация которых составляет 100 - 200 мкг/мл. Предельно допустимая норма, установленная Всемирной организацией здравоохранения по потреблению человеком Pb и Sn, равна 3.0 мг в неделю и 3.6 мг в сутки, соответственно. Однако установлено, что суммарное содержание указанных металлов не позволяет получить достоверную информацию об экологической опасности объекта анализа, так как их токсичность зависит от химической формы и валентного состояния: неорганические соединения **Sn(II)** и **Sb(III)** более токсичны, чем соединения **Sn(IV)** и **Sb(V)**. В связи с этим, особую значимость приобретает необходимость повседневного эффективного контроля низких концентраций разных валентных форм металлов в конкретных объектах, что требует применения достаточно простых и экономичных, но высокоселективных и чувствительных методов анализа. Не случайно в настоящее время внимание специалистов сосредоточено главным образом на исследованиях, связанных с минимизацией пробоподготовки и идентификацией химических форм нахождения микроэлементов в том или ином объекте.

Перспективным направлением этих исследований представляется развитие проточно-инжекционного (ПИ) электроанализа. При этом особый интерес вызывает создание инверсионно-вольтамперометрических методов детектирования, которые по сравнению с прочими электрохимическими методами позволяют достичь существенно более низких пределов обнаружения. Данная проблема представляется достаточно сложной и далеко не решенной. Опубликованные на эту тему сведения ограничены очень узким кругом определяемых компонентов. Причем до сих пор вопросам ПИ электрохимического определения редких р-металлов посвящены единичные работы.

Основные трудности инверсионно-вольтамперометрического определения Sb или Sn на твердых электродах связаны с низкой селективностью анализа в присутствии металлов, дающих электрохимические сигналы при близких потенциалах ионизации. Однако на основе имеющихся литературных данных можно выделено три возможных подхода к решению этой задачи, а именно: 1) добавление в анализируемый раствор химических реагентов, образующих комплекс с одним из компонентов смеси, что приводит к сдвигу потенциала или полному маскированию компонента; 2) разрешение перекрывающихся сигналов с помощью математических методов; 3) использование модифицированных электродов, характери-



зующихся высокой селективностью отклика по отношению к определяемому иону. Последний подход тесно связан с экспериментально-теоретическими исследованиями по получению хеморецепторных электродных материалов, удовлетворяющих требованиям к инверсионно-вольтамперометрическим измерениям в гидродинамических условиях.

Настоящая диссертационная работа является частью исследований, проводимых в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ ИОНХ им КС Курнакова РАН (тема 3.17 «Развитие новых методов и средств для определения микрокомпонентов природного и техногенного происхождения природных вод и пищевых продуктов», № гос. рег. 01.200.1 13649), а также в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», программы ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и проекта РФФИ № 03-03-32656.

Цель работы - получение хеморецепторных электродных материалов на основе электроокислительной модификации поверхности стеклоуглерода в водных растворах различных органических аналитических реагентов и создание на их основе проточно-инжекционных методов инверсионно-вольтамперометрического определения неорганических форм олова, сурьмы и сопутствующих металлов.

Для достижения поставленной цели проводили исследования, направленные на решение следующих задач:

- изучение и интерпретация вольтамперометрического поведения органических аналитических реагентов, характеризующихся комплексообразующей способностью по отношению к Sn и Sb, на стеклоуглеродном электроде (СУЭ) в зависимости от pH среды и состава фонового электролита;
- изготовление и исследование свойств хеморецепторных пленочных электродов (ХПЭ), полученных методом электроокислительной иммобилизации реагентов на поверхности стеклоуглерода;
- сравнительное изучение вольтамперометрического поведения разновалентных форм Sn и Sb на модифицированном СУЭ, ХПЭ и на ртутно-пленочном СУЭ в присутствии комплексообразующих реагентов в водных растворах с разным значением pH;
- развитие возможных подходов к инверсионно-вольтамперометрическому определению разновалентных форм Sn или Sb в присутствии сопутствующих тяжелых металлов;
- разработка и апробация проточно-инжекционных методов индивидуального или совместного определения форм неорганического Sn(II,IV) или Sb(III,V), а также Sn и Pb с инверсионно-вольтамперометрическим детектированием на модифицированных электродах.

Научная новизна. Установлены закономерности анодно-катодных процессов, характеризующих вольтамперометрическое поведение ряда ароматических

соединений разных классов (ароматических гидроксисоединений, производных трифенилметана, феназина и фенотиазина) на СУЭ в зависимости от pH среды и состава фонового электролита. Экспериментально показано, что при многократном сканировании потенциала поляризации СУЭ в растворах большинства изученных соединений на его поверхности образуются многослойные водонерастворимые пленки, являющиеся продуктом их радикальной электрополимеризации. Развита технология получения хеморцепторных электродных материалов на основе электроокислительной модификации поверхности стеклоуглерода как в потенциодинамическом, так и потенциостатическом режимах, в том числе в гидродинамических условиях. Получены вольтамперометрические данные, характеризующие редокс-свойства неорганических форм Sn(II,IV), Sb(III,V), Pb(II) и Cu(II) на новых ХПЭ. Обнаружен практически важный эффект избирательного концентрирования Sn(II) или Sb(III) на этих электродах. Разработан ПИ метод анодного адсорбционного инверсионно-вольтамперометрического определения указанных форм металлов на уровне нг/мл. Развита методика к одновременному инверсионно-вольтамперометрическому определению Sn(II,IV) и Pb(II), а также Sn(II,IV), Pb(II) и In(III), в основе которых лежат процессы электроконцентрирования указанных микроэлементов на ртутно-пленочном СУЭ в присутствии комплексообразующих реагентов и разделение перекрывающихся сигналов с использованием вейвлет-преобразований.

Практическая значимость. Разработана общая схема потенциостатической модификации поверхности СУЭ в проточных растворах электрохимически активных реагентов. Предложены ХПЭ многократного действия для избирательного инверсионно-вольтамперометрического определения неорганических форм Sn(II) или Sb(III), обеспечивающие низкие пределы обнаружения, экспрессность и экономичность анализа. Разработаны методики проточно-инжекционного определения Sn(II) и Sb(III) в сложных растворах на поли(пирогаллол)-СУЭ, а также Sn(II) на поли(морин)-СУЭ методом анодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Предложены методики совместного определения Sn и Pb методами катодной и анодной ИВА. Разработан способ разрешения перекрывающихся анодных сигналов указанных металлов с помощью непрерывного вейвлет-преобразования. Методики обладают хорошими метрологическими характеристиками и апробированы на конкретных объектах, в частности консервированных напитках.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты вольтамперометрического исследования и интерпретация анодных процессов, протекающих на стеклоуглеродном электроде в растворах ряда ароматических гидроксисоединений, производных трифенилметана, феназина и фенотиазина;
- способы и критерии электроокислительной модификации поверхности стеклоуглерода в растворах изученных реагентов; структура поверхностного слоя и свойства полученных ХПЭ;

- результаты сравнительного изучения вольтамперометрического и инверсионно-вольтамперометрического поведения Sn(II,IV) и Sb(III,V) на немодифицированном СУЭ, ртутно-пленочном СУЭ и ХПЭ;
- проточно-инжекционные методы индивидуального и совместного определения разновалентных форм неорганического Sn и Sb в присутствии других тяжелых металлов;
- способ разрешения перекрывающихся анодных пиков Sn, Pb и In с использованием непрерывного вейвлет-преобразования.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на 10-ом российско-японском симпозиуме по аналитической химии (Москва, 1999), всероссийской конференции «Современные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002); 9-ой международной конференции по электроанализу (Краков, Польша, 2002), международной конференции «Функционализированные материалы» (Киев, Украина, 2002); 5-ом международном симпозиуме «Новые материалы для электрохимических систем» (Монреаль, Канада, 2003), 17-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003) и 3-ей международной конференции по инструментальным методам анализа (Салоники, Греция, 2003).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано четыре статьи и тезисы шести докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1 - 2), экспериментальной части (главы 3 - 7), выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 189 страницах машинописного текста, содержит 36 таблиц, 77 рисунков и 352 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Проблема определения следовых количеств тяжелых металлов в многокомпонентных растворах стимулирует интерес к сочетанию ПИА с методами ИВА (глава 1). Несмотря на то, что впервые такое сочетание было реализовано еще в 1983 г., большинство работ в этой области относится к ПИ детектированию d-металлов на ртутных электродах в присутствии комплексообразующих реагентов методом катодной ИВА. С другой стороны, систематизация и обобщение информации о традиционных инверсионно-вольтамперометрических методах определения р-металлов Sn и Sb (глава 2) позволяют заключить о перспективности фундаментальных исследований по проблеме ПИ инверсионно-вольтамперометрического детектирования химических форм этих элементов в смеси с другими, близкими по свойствам микроэлементами. В то же время при проведении электроанализа в гидродинамических условиях возникают специфические трудности, связанные,

прежде всего, с необходимостью обеспечить стабильность активной поверхности индикаторного электрода и воспроизводимость отклика. Поэтому фундаментальные исследования в этой области должны базироваться на выборе материала индикаторного электрода и оптимизации рабочих параметров ПИ системы и конструкции ЭХЯ.

Экспериментальная часть

Для реализации вольтамперометрических измерений использовали проточно-инжекционную систему с *in-valve* детектором - электрохимической ячейкой (ЭХЯ), расположенной в инжекционном блоке (рис.1).

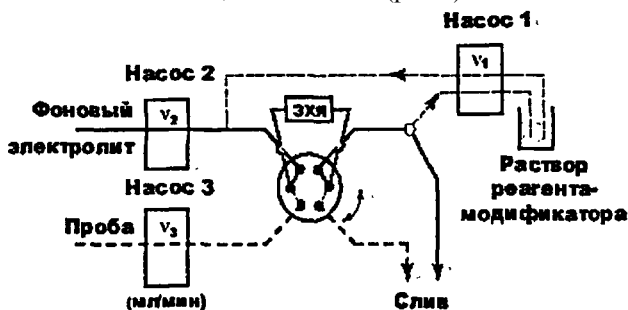


Рис.1. Схематическое изображение ПИ системы с *in-valve* детектором для получения ХПЭ и ИВА исследований (все трубчатые коммуникации имели внутренний диаметр 0.5 мм).

Такая система обеспечивает как получение ХПЭ в режиме *on-line*, так и периодическую смену матричного раствора (анализируемый раствор - фоновый электролит) при инверсионно-вольтамперометрических измерениях. Трех-электродная ЭХЯ лабораторного изготовления имела конструкцию типа «отражающая стенка». В качестве исходного рабочего электрода использовали стеклоуглеродный стержень с видимой площадью рабочей поверхности 33 мм². Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (Radelkis, ОР-0830Р), вспомогательным - проволочный платиновый (ЭПВ 1).

Потенциодинамические i, E - кривые регистрировали в диапазоне -1.30 В - +1.30 В. Скорость развертки напряжения поляризации (v) варьировали в пределах 25 мВ/с - 200 мВ/с. Вольтамперограммы переменного тока с прямоугольной разверткой переменного напряжения регистрировали при следующих значениях амплитуды переменного тока ($E_{\text{ВПТ-П}}$) и частоты переменного напряжения (f): $E_{\text{ВПТ-П}} = 5 - 140$ мВ, $f = 5 - 120$ Гц.

В качестве реагентов-модификаторов были изучены производные моно- (салициловая кислота - СК), ди- (гидрохинон - ГХ, пирокатехин - ПК, тайрон - ТР) и тригидроксибензола (пирогаллол - ПГ, галловая кислота - ГК и морин - МР), производные трифенилметана (пирокатехиновый фиолетовый - ПКФ, малахитовый зеленый - МЗ, метиловый фиолетовый - МФ, кристаллический фиолетовый - КФ), а также производные феназина и фенотиазина (метиленовый

голубой - МГ и нейтральный красный - НК). Все выбранные соединения хорошо известны как аналитические реагенты на тяжелые металлы и характеризуются различной комплексообразующей способностью по отношению к указанным металлам. С другой стороны, все они являются электрохимически активными и достаточно легко подвергаются окислению с образованием относительно стабильных катион-радикалов.

Вольтамперометрическое поведение ряда органических реагентов на стеклоглеродном электроде и получение хеморецепторных пленочных электродов

Нами было проведено экспериментальное изучение поведения выбранных реагентов на СУЭ методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в режиме «остановленного потока», на основании которых найдены условия получения пленочных ХМЭ. При этом общим для всех исследуемых соединений является наличие стадии окисления.

Электроокисление ароматических гидроксисоединений. Основные вольтамперометрические характеристики анодного поведения изученных ароматических гидроксисоединений суммированы в табл.1. Установлено, что электродные реакции с участием изученных ароматических гидроксисоединений протекают достаточно сложно и зависят как от структуры реагента (числа ОН-групп и природы заместителей), так и от pH фонового электролита.

Таблица 1. Вольтамперометрические характеристики анодного окисления ароматических гидроксисоединений на СУЭ в зависимости от pH среды.

Реагент (c_L , мМ)	1.0 М НСl				pH 5.60		pH 9.60	
	$E_{па}^I$, В	$i_{па}^I$, мкА	$E_{па}^{II}$, В	$i_{па}^{II}$, мкА	$E_{па}^I$, В	$i_{па}^I$, мкА	$E_{па}^I$, В	$i_{па}^I$, мкА
СК (1.00)	1.170	62.0	-	-	0.991	58.0	0.970	70.0
ГХ (1.00)	0.451	136.2	-	-	0.152	69.6	0.092	60.4
ПК (1.00)	0.700	90.0	-	-	0.456	68.2	0.038	147.6
ТР (10.00)	0.999	194.5	-	-	1.000	122.5	0.622	102.0
ПГ (0.20)	0.475	6.0	0.880	7.5	0.260	5.8	-	-
ГК (0.20)	0.603	8.2	0.905	5.0	0.340	3.3	0.045	6.4
МР (0.20)	0.445	21.4	-	-	0.120	12.1	0.008	9.5

В солянокислых растворах, где эти соединения существуют преимущественно в виде неионизованной (протонированной) формы, процесс окисления характеризуется одним или двумя анодными пиками. В слабокислых растворах для всех изученных реагентов окисление характеризуется одним пиком, меньшим по высоте и расположенным при менее положительных потенциалах, чем в кислой среде. Анодные кривые, полученные в щелочной среде, также характеризуются наличием одного пика, расположенного в еще более катодной области.

В качестве примера на рис.2 представлены циклические вольтамперограммы МР при различных pH среды. Зависимость $E_{па}$ от pH среды имеет прямолинейный характер в диапазоне 0.1 М НСl - pH 9.60 с наклоном ~ -48 мВ/pH.

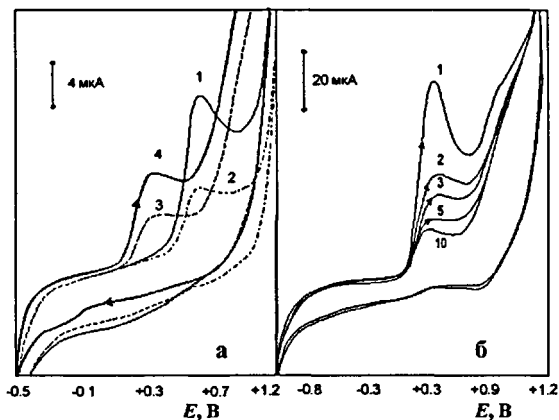


Рис.2. Циклические вольтамперограммы 5×10^{-4} М МР на СУЭ в различных средах: (а) - 1.0 М НСl (1), 0.5 М НСl (2), ацетатном буферном растворе рН 5.60 (3) и фосфатном буферном растворе рН 7.00 (4); $v = 50$ мВ/с; (б) - в фосфатном буферном растворе (рН 7.00); нумерация соответствует номеру цикла; $v = 50$ мВ/с.

Аналогичное поведение было отмечено и для других реагентов. Например, в случае полифенолов ПК, ПГ и ГК наклон $E_{\text{на}} = f(\text{pH})$ составил 43-59 мВ/рН. Это указывает на то, что при окислении атака начинается с отрыва атома водорода от гидроксильной группы с образованием фенокси-радикала. Наблюдаемая зависимость $E_{\text{на}}$ от рН при $\text{pH} < \text{pK}_a$ указывает на то, что скорость ионизации полифенола значительно превышает скорость электродной реакции и окисление идет по одноэлектронному механизму. При промежуточных значениях рН это вызывает сдвиг потенциала пика окисления с увеличением рН в область менее положительных значений. При этом сдвиг потенциала тем больше, чем меньше pK_a полифенола. В кислых растворах потенциал пика $E_{\text{на}}$ практически не зависит от рН. Рассчитанные значения кажущегося коэффициента электродного процесса $\beta_{\text{нр}}$ (табл.2) свидетельствуют о том, что в этом случае окисление изученных ароматических гидроксисоединений протекает по двухэлектронному механизму с образованием ионов феноксония, которые далее при взаимодействии с водой превращаются в хиноны.

Таблица 2. Экспериментальные значения для окисления ароматических полигидроксипроизводных на СУЭ.

Реагент	$\beta_{\text{нр}} = 0.5 \frac{RT}{F} \left(\frac{d \log v}{d E_{\text{на}}} \right)$	
	1.0 М НСl	рН 7.00
Тайрон	1.25 ± 0.03	0.56 ± 0.04
Пирогаллол	1.44 ± 0.04	3.58 ± 0.06
Морин	1.35 ± 0.03	2.72 ± 0.04

В то же время аномально высокие значения этих коэффициентов, полученные для процессов в нейтральной или щелочной средах, указывают на то, что в этих условиях электрохимические процессы сопровождаются химическими реакциями.

Установлено, что в растворах МР в нейтральной среде с каждым последующим циклом развертки потенциала поляризации, величина анодного тока заметно снижается (рис.2б), что указывает на возрастание сопротивления электрода из-за образования на нем визуально наблюдаемой водонерастворимой пленки. Аналогичный эффект был обнаружен и при изучении анодного окисления СК, ПГ и ГК. В случае ПК подобное уменьшение пиков окисления наблюдается при многократном сканировании потенциала в щелочной среде (рис.3а).

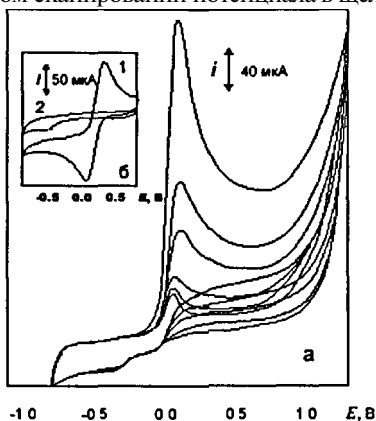
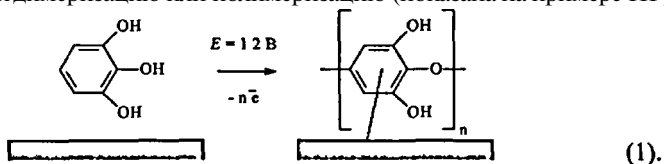


Рис.3. Многоциклическая вольтамперограмма (1, 2, 3, 5, 7 и 10 циклы) 1.00 мМ ПК на фоне фосфатного буферного раствора с рН 9.60 (а); циклическая вольтамперограмма 5.00 мМ $K_3Fe(CN)_6$ на СУЭ (б), регистрируемая до (1) и после (2) 10-кратного наложения циклической развертки потенциала.

Отсутствие каких-либо заметных пиков восстановления на обратных катодных ветвях многоциклических вольтамперограмм всех указанных реагентов свидетельствует о необратимом характере окисления.

В пользу предположения об образовании пленки говорит также отсутствие анодно-катодных токов на циклической вольтамперограмме маркерной пары $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, полученной на модифицированном электроде (рис.3б).

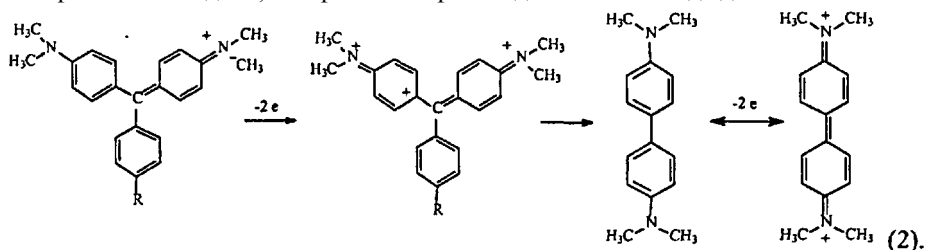
Образование пленки на поверхности СУЭ, вероятно, обусловлено реакциями катион-радикалов, образующихся в результате анодного окисления полифенолов, и вызывающих димеризацию или полимеризацию (показана на примере ПГ):



Дополнительным подтверждением этого механизма служат результаты, полученные методом ИК-спектроскопии. По сравнению с ИК-спектром исходного реагента, на спектре пленки обнаружено появление полос при 1100 и 3117 cm^{-1} , отвечающих образованию эфирной С-О-С связи и внутримолекулярных водородных связей. Образование полимерного продукта со структурным звеном, содержа-

шим две OH-группы, было подтверждено также данными кислотно-основного титрования. Поверхностная концентрации OH-групп составляет 2.8 мкМ/см². Предложенный механизм полимеризации изученных полифенолов находится в соответствии с литературными данными.

Электроокисление производные трифенилметана. Информация о химическом и электрохимическом окислении производных трифенилметана ограничена и довольно противоречива. Согласно полученным данным, электроокисление изученных реагентов этого ряда, содержащих аминогруппировки в *m*-положении (МЗ, МФ, КФ), характеризуется двумя анодными пиками. При этом с увеличением pH среды высота первого анодного пика уменьшается, а второго увеличивается. Исходя из экспериментальных зависимостей, характеризующих изменение соотношения токов этих пиков от pH среды, можно предположить, что механизм процесса анодного окисления в кислых и слабокислых растворах отличается от механизма в нейтральных и щелочных средах. С учетом литературных данных, механизм электродного процесса по первой ступени включает двухэлектронное окисление одной молекулы реагента с потерей центрального углеродного фрагмента и последующим интрамолекулярным сочетанием до N,N,N',N'-тетраметилбензидина, который на второй стадии окисляется до дихинона:



При многократном циклировании потенциала в растворах реагентов трифенилметанового ряда с pH ≥ 6.00 процесс окисления приводит к образованию стабильной пленки на поверхности СУЭ. Независимо от природы реагента, полное блокирование поверхности достигается уже после 5-ти циклов сканирования потенциала (рис.4).

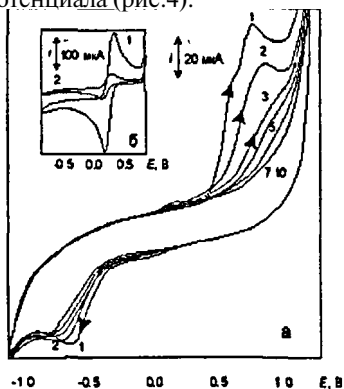


Рис.4. Многоциклическая вольтамперограмма (а) 0.50 мМ МЗ на фоне фосфатного буферного раствора (pH 7.00). Нумерация кривых соответствует номеру цикла, ($v = 50$ мВ/с). Циклическая вольтамперограмма (б) 5.00 мМ $K_3Fe(CN)_6$ на СУЭ, регистрируемая до (1) и после (2) 10-кратного наложения циклической развертки потенциала

Электроокисление производных феназина и фенотиазина. Согласно литературным данным, электрохимическое поведение этих реагентов характеризуется способностью к электрополимеризации. Образующиеся полиазины являются электрохимически активными. Как видно из рис.5, в щелочных растворах МГ (1.00 мМ) с каждым последующим циклом наложения потенциала происходит постепенное уменьшение пиков его окисления (до полного исчезновения), сопровождающееся появлением нового анодного пика при более положительных значениях потенциала. Последний может быть соотнесен с квазиобратимым окислением образующегося полимерного продукта.

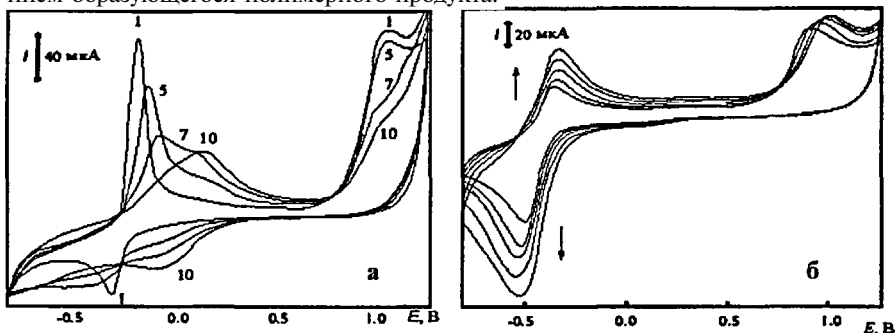


Рис.5. Многоциклические вольтамперограммы МГ (рН 9.60) (а) и НК (рН 2.60) (б) на СУЭ. ($\nu = 50$ мВ/с). Цифры соответствуют номеру цикла.

В случае НК полимеризация протекает в слабокислых средах (рН 2.60) и сопровождается ростом всех регистрируемых пиков. Это свидетельствует о том, что мономер и полимер обладают одной и той же электроактивной группой - феназиновым кольцом.

Условия получения и свойства хеморецепторных пленочных электродов.

В результате проведенных исследований были найдены условия получения ХПЭ как в потенциодинамическом, так и в потенциостатическом режимах (табл.3).

В целом, можно выделить следующие основные факторы, влияющие на процесс получения ХПЭ: концентрация модификатора, рН среды, число циклов (в многоциклическом режиме) или потенциал (E_m) и время (t_m) электромодификации (в потенциостатическом режиме). Кроме того, при получении модифицированного электрода в гидродинамических условиях ПИ-системы (рис.1) важное значение имеет скорость прокачивания модификатора (ν).

В частности, на рис.6 представлены зависимости, характеризующие влияние E_m на процесс пленкообразования на поверхности СУЭ. Из сопоставления зависимостей, характеризующих процесс электрогенерации пленки в растворах ПГ (кривые 2) и МР (кривые 3) можно заключить, что, хотя максимальное блокирование поверхности СУЭ наблюдается при $E_m = 0.8 - 0.9$ В (рис.6а), для получения ХПЭ с наилучшими адсорбционными свойствами это значение лежит в более анодной области потенциалов (рис.6б).

Таблица 3. Условия получения и свойства поли(L)-СУЭ.

Реагент (L)	Условия электрогенерации пленки на СУЭ						Свойства пленки
	pH	$E_{па}$, В	n_{min}	$E_{м}$, В	$t_{ад}$, с	v , мл/мин	
СК	7.00	0.990	9	1.0 – 1.3	> 90	4.7	Непроводящая, полупроницаемая
ПК	9.60	0.038	8	0.0 – 1.0	> 90		
ГК	7.00	0.240	8	0.3 – 0.4	> 90		
ПГ	7.00	0.170	8				
MP	7.00	0.500 0.355 0.800		0.8 – 0.9 0.8 – 0.9	> 90		
ПКФ	9.60	0.059	12	0.65 – 0.70	120	2.8	Малопроводящая
МЗ	7.00	0.646 0.801	5	-	-		
МФ	7.00	0.864	5	-	-		
КФ	9.60	0.611 0.824	5	-	-		
МГ	9.60	-0.157 1.120	15	-0.35 – -0.40	180	2.8	Редокс-активная, чувствительная к H^+
НК	2.60	-0.361 0.820	15	> 1.00	300		

*) n_{min} - минимальное число циклов развертки потенциала, обеспечивающее образование стабильной пленки.

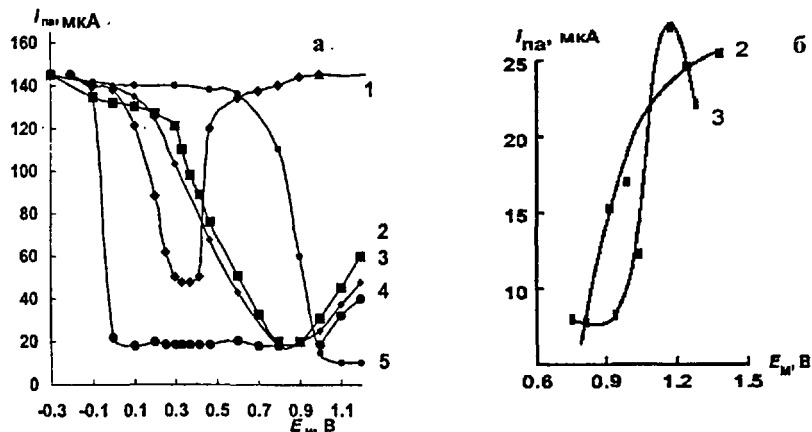


Рис.6. Влияние потенциала потенциостатической модификации СУЭ в 1.0 мМ растворах ГК (1), ПГ (2), MP (3), ПК (4), СК (5) на процесс пленкообразования: а - изменение величины анодного тока, регистрируемого в 5.0 мМ растворе $K_3Fe(CN)_6$; б - изменение величины анодного сигнала олова(II), регистрируемого в ПИ-ИВА системе при $v_1 = v_3 = 2.8$ мл/мин $t_{конц}$ 3 мин.

Важным преимуществом процесса модификации в ПИ системе является возможность строго контролировать условия образования пленки и таким образом получать модифицированные электроды с одинаковой (воспроизводимой) структурой поверхностного слоя. Увеличение скорости прокачивания раствора реагента-модификатора (v), от 0.7 до 4.7 мл/мин при постоянном объеме реагента ускоряет процесс модификации электрода.

Разработанные ХПЭ (поли(L)-СУЭ) были исследованы с точки зрения возможности их использования в ПИ-ИВА для микроопределения Sn и Sb в сложных растворах.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение неорганических форм олова на разных электродах

В табл.4, суммированы данные, характеризующие возможности инверсионно-вольтамперометрического определения разновалентных форм олова(II,IV) на трех разных электродах: немодифицированном СУЭ, ртутно-пленочном СУЭ (Hg-СУЭ) и разработанных ХПЭ.

Таблица 4. Основные характеристики использования ряда изученных электродов в ИВА олова и свинца с регистрацией сигнала в режиме ВПТ-П.

Электрод	Вариант ИВА	Условия концентрирования ($t_{\text{конц}} = 5$ мин)	Металл ($c_{\text{Me}}=3.0$ мкг/мл)					
			Sn(II)		Sn(IV)		Pb(II)	
			$E_{\text{пас}}$ В	$i_{\text{пас}}$ мкА	$E_{\text{пас}}$ В	$i_{\text{пас}}$ мкА	$E_{\text{пас}}$ В	$i_{\text{пас}}$ мкА
СУЭ	Ан. ИВА	0.5 М HCl, 1.5 М NaCl; $E_{\text{конц}} = -1.10$ В	-0.580	61.6	-0.580	61.6	-0.580	61.6
Hg-СУЭ	Кат. ИВА	2.0 мМ ПГ, 5.0 мМ Hg(NO ₃) ₂ , рН 2.60 $E_{\text{конц}} = -0.20$ В	-0.550	115	-0.540	59.2	-0.497	74.0
		1.2 мМ МР, 5.0 мМ Hg(NO ₃) ₂ , рН 2.60, $E_{\text{конц}} = -0.30$ В	-0.659	51.3	-0.656	47.3	-0.486	22.5
Поли(ПГ)-СУЭ	Адс. ИВА	рН 2.65	-0.611	31.6	-	-	-	-
Поли(МР)-СУЭ		рН 3.60	-0.618	64.2	-	-	-0.645	5.6
Поли(МГ)-СУЭ	Адс. ИВА	рН 2.65	-0.575	19.7 *	-	-	-	-
Поли(НК)-СУЭ		рН 3.50	-0.550	33.1 *	-	-	-	-

*) $c_{\text{Me}}=11.19$ мкг/мл в случае поли(МГ)-СУЭ и поли(НК)-СУЭ.

Исследования показали, что токи восстановления олова, полученные на немодифицированном СУЭ, едва ли можно использовать для анализа, поскольку они находятся в области разряда фона. С другой стороны, определение олова по токам окисления в варианте анодной ИВА затруднено в присутствии свинца, в результате образования ими интерметаллических соединений, а также их кристаллизации на твердой электродной поверхности.

Для избирательного определения Sn(II) в присутствии Sn(IV) и Pb(H) особый интерес представляют предложенные пленочные поли(L)-СУЭ (табл.4). Для реализации инверсионно-вольтамперометрических измерений использовали ПИ систему, схематически изображенную на рис.1.

Проточно-инжекционный метод анодного инверсионно-вольтамперометрического определения олова(II) на ХПЭ

Среди разработанных ХПЭ, наилучшими аналитическими характеристиками по отношению к олову(II) обладают поли(MP)-СУЭ и поли(ПГ)-СУЭ (рис.7а,б). При этом высота регистрируемого анодного сигнала сильно зависит от потенциала концентрирования. Максимальная высота сигнала отвечает $E_{конц} = -0.900$ В (рис.8а). Очевидно, что процесс электроэкстракции металла в условиях эксперимента более эффективен, чем простое адсорбционное концентрирование на поверхности пленки, так как сопровождается разрушением образующегося комплекса при восстановлении олова(II) и высвобождением химически активных центров (рис.8б).

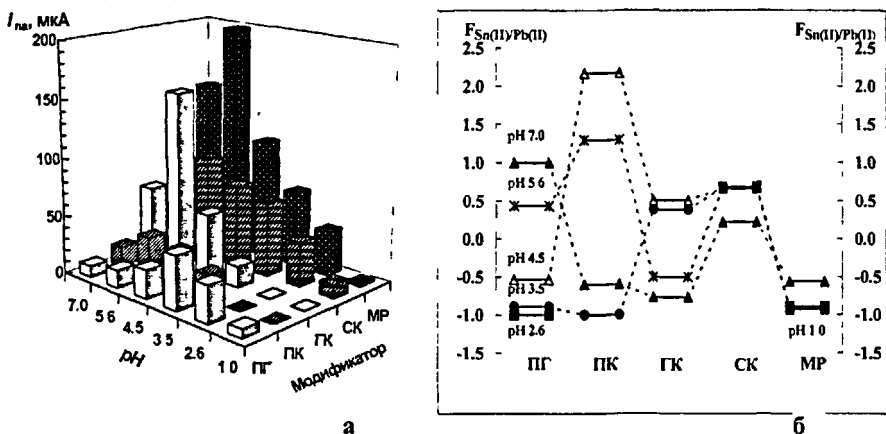


Рис.7. Барограмма сигналов олова(II), полученных в ПИ-ИВА-системе с поли(L)-СУЭ при различных значениях pH среды адсорбционного концентрирования (а); факторы селективности определения Sn(II) в присутствии Pb(II) методом АдИВА на СУЭ, модифицированных пленками на основе ароматических гидроксисоединений (б). Концентрация металлов - 3.0×10^{-5} М

При оптимизации условий анализа было установлено, что в обоих случаях увеличение скорости пропускания пробы через ЭХЯ на стадии концентрирования, а также скорости прокачивания раствора электролита на стадии регистрации приводит к увеличению регистрируемого анодного сигнала. Характер зависимости сигнала от объема пробы для обоих электродов также аналогичен и имеет вид кривой с насыщением. Наилучшие гидродинамические условия реализуются при следующих значениях изученных параметров: $v_2 = v_3 = 2.8$ мл/мин, $V = 15$ мл.

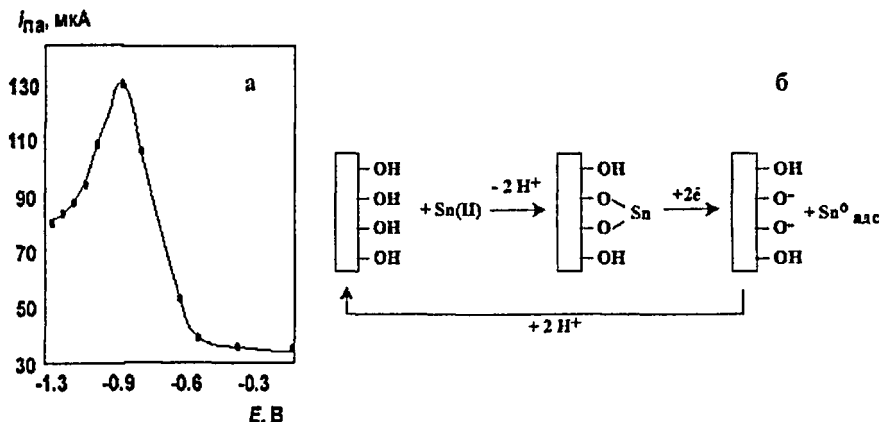


Рис.8. Влияние потенциала электроконцентрирования Sn(II) из ацетатных буферных растворов с pH 2.60 на высоту сигнала, регистрируемого на поли(ПГ)-СУЭ (а), и предполагаемый механизм электроэкстракции Sn(II) (б).

Аналитические характеристики поли(МР)-СУЭ. При $t_{\text{конц}} = 5.0$ мин максимальный ток электроокисления олова(II) $i_{\text{па}}$ (мкА) линейно зависит от концентрации ионов олова в диапазоне 0.035 - 1.900 мкг/мл. Градуировочный график описывается уравнением:

$$i_{\text{па}} = 85.00 c_{\text{Sn(II)}} + 10.20 \quad (r=0.9997) \quad (3).$$

Предел обнаружения олова составил 0.4 нг/мл (3.5×10^{-9} М).

Аналитические характеристики поли(ПГ)-СУЭ. Максимальный ток электроокисления олова $i_{\text{па}}$ (мкА) линейно зависит от концентрации ионов олова в диапазоне 0.006 - 0.300 мкг/мл. Градуировочный график описывается уравнением ($t_{\text{конц}} = 5.0$ мин):

$$i_{\text{па}} = 11.60 c_{\text{Sn(II)}} + 4.51 \quad (r=0.9999) \quad (4).$$

Предел обнаружения олова составил 2 нг/мл (1.7×10^{-8} М).

Анализ объектов. Разработанный ПИ метод анодного ИВА определения с использованием поли(ПГ)-СУЭ был успешно применен для определения олова в консервированных фруктовых соках без предварительного разложения пробы. Полученные результаты представлены в табл.5. Производительность анализа - 10 определений в час.

Таблица 5. ПИ анализ консервированных фруктовых соков. Объем пробы - 5 мл.

Объект анализа	Концентрация олова (II), мкг/мл		s_r ($n=3$, $P=0.95$)	R, %	
	Найдено	Добавка			
		Введено	Найдено		
Яблочный сок	20.5 ± 0.2	11.9	11.2 ± 0.7	0.02	94
Персиковый сок	10.4 ± 0.2	0.12	0.12 ± 0.01	0.02	100
Ананасовый сок	9.6 ± 0.9	3.0	2.9 ± 0.3	0.05	99
		5.9	6.0 ± 0.5	0.03	102
Ананасовый сок с мякотью	103 ± 3	11.9	12.0 ± 0.9	0.03	101
		5.9	5.8 ± 0.2	0.01	98

Проточно-инжекционный метод катодного инверсионно-вольтамперометрического определения олова (II, IV) и свинца на Hg-CУЭ

Как видно из табл.4, метод катодной ИВА на Hg-CУЭ в присутствии комплексообразующего реагента (ПГ или МР) может быть использован для определения обеих валентных форм неорганического олова, а также для одновременного определения олова и свинца (рис.9).

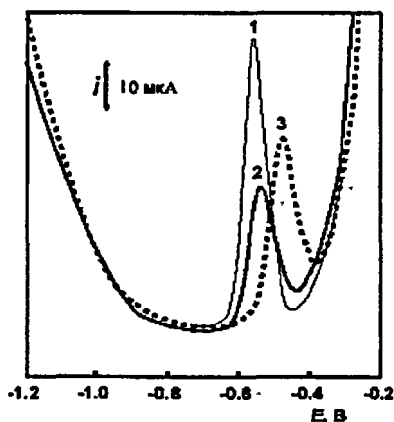


Рис.9. Катодные ветви Sn(II) (1), Sn(IV) (2), Pb(II) (3), полученные после накопления из их растворов ($E_{\text{конц}} = -0.200$ В, $t_{\text{конц}} \approx 3$ мин, pH 2.65), содержащих 5.00 мМ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0.01 М ПГ. $c_{\text{Me}} = 8.0 \times 10^{-6}$ М.

Нами был разработан ПИ метод, включающий *in-line* модификацию поверхности СУЭ пленкой ртути одновременно с электроконцентрированием определяемого металла. Аналитическим сигналом служил ток электровосстановления олова на катодной поляризационной кривой ($i_{\text{ок}}$).

Максимальные вольтамперометрические сигналы для Sn(II), Sn(IV) и Pb на Hg-CУЭ регистрировали в растворах ПГ с pH 2.65 (аминоуксусный буферный раствор, 5.0 мМ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). Примечательно, что токи восстановления комплексов Sn(II) выше, чем Sn(IV). Вероятно, комплексообразование последнего на поверх-

ности СУЭ затруднено, так как, согласно ранее полученным данным, образующиеся комплексы имеют состав 1:3, в то время как комплексы олова(II) - 1:1.

Оптимальные условия определения неорганических форм Sn(II) и Pb(II): 5.00 мМ Hg(NO₃)₂, 2.0 мМППГ, рН 2.6 E_{контр} - 0.200 В, t_{контр} 3 мин.

Аналитические характеристики. В найденных оптимальных условиях высоты катодных пиков Sn(II,IV) и Pb(II) линейно зависят от концентрации металла. Соответствующие уравнения градуировочных графиков представлены в табл.6.

Таблица 6. Уравнения градуировочных графиков для анализа двухкомпонентной смеси Sn, и Pb (P=0.95, n =3).

Состав смеси, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика	Диапазон линейности, мкг/мл	c _{мин} , нг/мл
c _{Pb} =1.040	i _{пк} = 129.2 c _{Sn(II)} + 0.6 (r = 0.9989)	0.006 - 0.300	2
c _{Pb} =1.040	i _{пк} = 57.6 c _{Sn(IV)} + 0.5 (r = 0.9990)	0.01 - 0.30	5
c _{Sn(II)} =0.295	i _{пк} = 24.2 c _{Pb} - 7.7 (r = 0.9959)	0.04 - 12.50	6

Результаты анализа объектов. Данные, полученные при одновременном определении суммарного неорганического олова и свинца в консервированных напитках, приведены в табл.7. Пробу предварительно разлагали, а затем с помощью гидразина (2x10⁻⁴ М) все олово восстанавливали до Sn(II).

Таблица 7. Результаты определения содержания Sn и Pb(II) в консервированных напитках (t_{контр} = 3 мин, P=0.95, n = 3).

Объект анализа	Концентрация Олова, мкг/мл		s _r	Концентрация свинца, мкг/мл		s _r
	Введено	Найдено		Введено	Найдено	
Напиток ананас с апельсином	0.00	6.7 ± 0.7	0.03	0.00	0.35 ± 0.09	0.1
Ананасовый сок	2.00	8.6 ± 0.6	0.03	1.30	1.34 ± 0.09	0.03
	0.00	30.0 ± 0.7	0.01	0.00	не обн.	
	10.00	40.5 ± 0.9	0.01	1.30	1.33 ± 0.07	0.02
Апельсиновый сок	-	10.5 ± 0.8	0.03	0.00	не обн.	
	20.00	30.8 ± 0.8	0.01	10.00	9.9 ± 0.2	0.01

Дальнейшие наши исследования были направлены на развитие математических подходов к анализу смесей изученных металлов.

Инверсионно-вольтамперометрический анализ смесей Sn(II), In(III) и Pb(II) с использованием непрерывного вейвлет-преобразования

Нами была изучена возможность совместного определения Sn(II), In(III) и Pb(II) методом анодной ИВА на СУЭ, модифицированном пленкой ртути непосредственно в результате электролиза из растворов фонового электролита (смеси 0.5 М HClO₄ и 2.0 М NH₄J), содержащего ионы ртути(II).

Предварительные исследования показали, что в выбранных условиях эксперимента при потенциале электролиза -0.800 В происходит концентрирование всех компонентов смеси на Hg-CVЭ. При этом потенциалы пиков окисления металлов, полученные в этих условиях, составляют -0.660 В (Pb), -0.620 В (In) и -0.567 В (Sn). Таким образом, близость значений этих потенциалов приводит к существенному перекрытию сигналов, а потому делает невозможным их использование для количественной оценки содержания указанных компонентов в их смеси.

Анодные кривые регистрировали в режиме ВПТ-П, а затем обрабатывали методом непрерывного вейвлет-преобразования (НВП). При этом вычисляли набор вейвлет-коэффициентов $Wf(a,b)$ сигнала $f(x)$ по формуле:

$$Wf(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot \psi^* \left(\frac{x-b}{a} \right) dx \quad (5),$$

где a - масштабирование, b - смещение материнского вейвлета ψ ($a \in \mathbb{R}$, $b \in \mathbb{R}$ $a > 0$), *) означает комплексное сопряжение функции. В качестве материнских вейвлет-функций были выбраны гауссовы вейвлеты четных порядков:

$$g_n(x) = (-1)^{n+1} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2/2}, \quad n \in \mathbb{N} \quad (6).$$

Показано, что если исходный сигнал может быть описан sech^2 - функцией то, при использовании $g_2(x)$, положение максимума $Wf_a(b)$ (т.е. при $a=\text{const}$) совпадает с положением максимума пика исходного сигнала ($f(x)$). Поэтому, рассчитанные $Wf_a(b)$ могут быть непосредственно использованы в качественном анализе.

Проверка эффективности такого подхода в случае перекрывающихся сигналов, смоделированных с различной степенью разделения (R), показала, что хорошее разрешение пиков на полученных функциях $Wf_a(b)$ наблюдается даже при малых значениях R (рис.10).

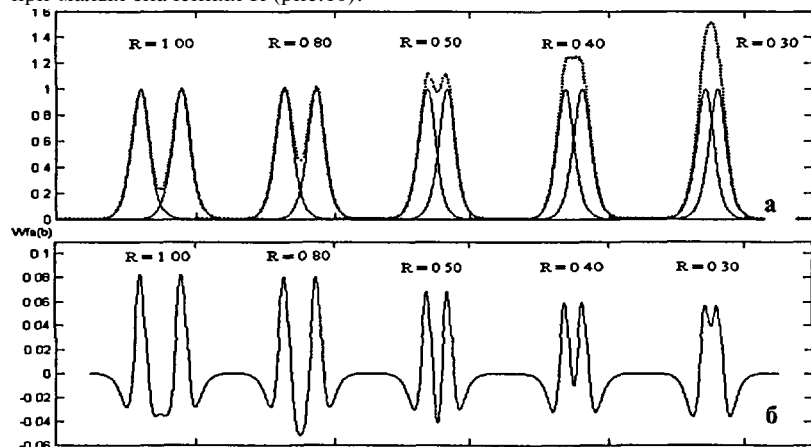


Рис.10. Индивидуальные и суммарные электрохимические сигналы, моделированные с помощью функции $f(x) = h \text{sech}^2[\sigma(x-p)]$ при различных R (а) и соответствующие $Wf_a(b)$, рассчитанные с использованием $g_2(x)$ (б).

В этом случае увеличение порядка материнского вейвлета позволяет разрешать пики с меньшими степенями разделения. Максимальной чувствительностью в отношении положения перекрывающихся пиков обладает вейвлет $g_2(x)$, позволяющий разрешать перекрывающиеся пики вплоть до $R=0.14$.

В случае вейвлет-спектра экспериментальных сигналов (рис.116) выбор значения a позволяет не только разрешать перекрывающиеся сигналы S_n и P_b , но и избавиться от экспериментальных шумов, локализованных в высокочастотной области спектра.

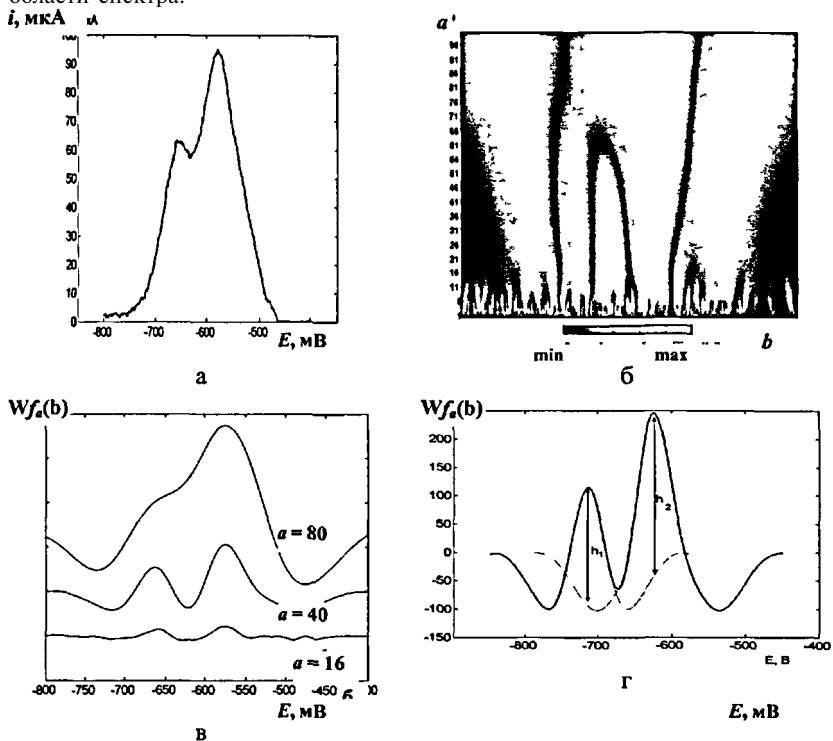


Рис.11. Электрохимический сигнал, полученный для смеси Sn(II) и Pb(II) (а) и его спектр НВП (б). Величина $Wf(a,b)$ передана интенсивностью цвета, где белый цвет отвечает максимальным значениям; кривые $Wf_a(b)$ перекрывающихся сигналов Pb и Sn при различных значениях масштабирования a (в); кривые $Wf_a(b)$ при $a=40$ (г).

Анализирующий вейвлет - $g_2(x) = (1 - x^2) \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right)$.

Результаты анализа двойной смеси Sn-Pb. На рис.12 показаны экспериментальные переменноточковые вольтамперограммы и соответствующие $Wf_a(b)$, полученные при определении Sn(II) в смеси с Pb(II) методом добавок.

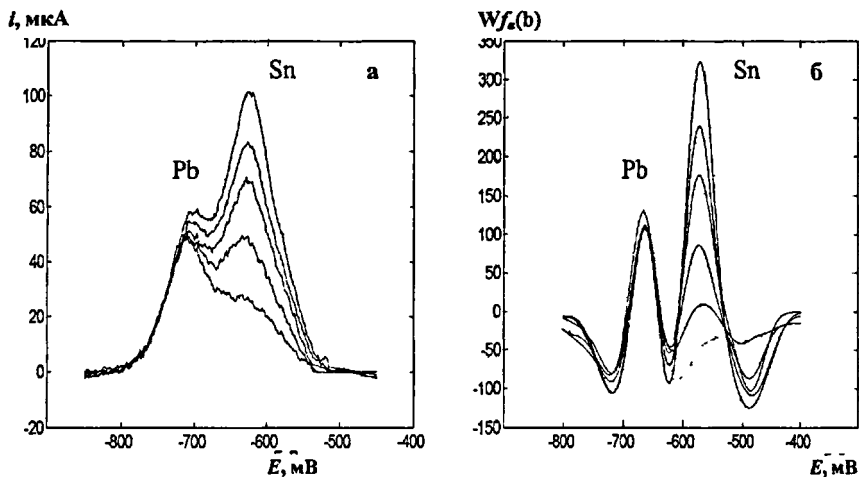


Рис.12. Экспериментальные сигналы, полученные после накопления в растворах смеси Sn(II) и Pb(II) (а) и соответствующие $Wf_a(b)$, $a = 40$ (б).

Уравнения зависимости рассчитанных значений высот $Wf_a(b)$ от начальных концентраций металлов (мкг/мл), имеют вид ($n = 3$, $P=0.95$):

$$Wf_a(b) = 597.5 c_{\text{Sn}} - 25.2 \quad (r=0.9992) \quad (7),$$

$$Wf_a(b) = 561.2 c_{\text{Pb}} + 15.0 \quad (r=0.9995) \quad (8).$$

Предел обнаружения как Sn, так и Pb равен 0.05 мкг/мл ($t_{\text{конт}} = 30$ с, $E_{\text{конт}} = -0.800$ В).

Результаты анализа тройной смеси Sn-In-Pb. Количественное определение компонентов более сложных систем непосредственно по вейвлет-спектру затруднительно в связи со сложностью корректного построения фоновой линии. Поэтому предложено проводить количественный анализ смеси методом аппроксимации пиков компонентов смеси sech^2 -функциями с учетом ранее найденных потенциалов пиков. Допуская, что окисление металлов M_1 , M_2 и M_3 происходит независимо, экспериментальную кривую, после вычитания фонового сигнала, аппроксимировали синтетической i -E - кривой:

$$i_{\text{теор}}(E) = i_{M_1}(E) + i_{M_2}(E) + i_{M_3}(E) \quad (9),$$

где $i_{M_1}(E)$, $i_{M_2}(E)$ и $i_{M_3}(E)$ - индивидуальные пики, описываемые функцией $h \text{sech}^2[\sigma(x-p)]$. Минимизацию разности между экспериментальной и синтетической кривыми проводили при варьировании параметров h и σ методом Левенберга-Марквардта с помощью программы Matlab 6.5. Полученные уравнения градуировочных графиков представлены в табл.8.

Таблица 8. Уравнения градуировочных графиков для анализа трехкомпонентной смеси Sn, In и Pb ($t_{\text{конц}} = 90 \text{ с}$, $E_{\text{конц}} = -0.800 \text{ В}$)

Состав смеси, мкг/мл	Уравнение градуировочного графика ($n = 3$, $R = 0.95$)	Диапазон линейности, мкг/мл	c_{min} , нг/мл
$c_{\text{Sn}}=0.590$, $c_{\text{In}}=0.574$	$i_{\text{па.}} = 30.58 c_{\text{Pb}} + 3.07$ ($r = 0.9959$)	0.06 – 3.20	2
$c_{\text{Pb}}=1.040$, $c_{\text{In}}=0.574$	$i_{\text{па.}} = 11.62 c_{\text{Sn}} + 4.71$ ($r = 0.9965$)	0.03 – 8.20	6
$c_{\text{Pb}}=1.040$, $c_{\text{Sn}}=0.590$	$i_{\text{па.}} = 10.75 c_{\text{Sn}} + 5.84$ ($r = 0.9958$)	0.10 – 5.07	7

Следует отметить, что наблюдаемая «устойчивость» вейвлет-спектров к экспериментальному шуму позволяет достичь высокой чувствительности и селективности определений без использования трудоемких операций физико-химического разделения близких по свойствам элементов. Есть все основания полагать, что этот метод в будущем найдет широкое применение в ПИ электроанализе.

Инверсионно-вольтамперометрическое определение неорганических форм сурьмы(III/V) на ХПЭ

Сравнительные данные, характеризующие инверсионно-вольтамперометрическое определение разновалентных форм сурьмы на немодифицированном СУЭ и разных ХПЭ, суммированы в табл.9.

Таблица 9. Основные характеристики инверсионно-вольтамперометрического детектирования сурьмы и меди на поли(L)-СУЭ.

Электрод	Вариант ИВА	Условия концентрования	Металл ($c_{\text{Me}} = 3.6 \text{ мкг/мл}$)					
			Sb(III)		Sb(V)		Cu(II)	
			$E_{\text{па.}}$, В	$i_{\text{па.}}$, мкА	$E_{\text{па.}}$, В	$i_{\text{па.}}$, мкА	$E_{\text{па.}}$, В	$i_{\text{па.}}$, мкА
СУЭ	Ан. ИВА	0.5 М HCl, 1.5 М NaCl без конц.*	0.021	42.1	0.010	24.8	-0.181	30.4
Поли(ПГ)-СУЭ	Адс. ИВПГ	pH 4.5 $t_{\text{конц}} = 5 \text{ мин}$	-0.044	90.8	-	-	-	-
Поли(МР)-СУЭ		pH 4.5 $t_{\text{конц}} = 5 \text{ мин}$	-0.060	24.5	-	-	-0.268	4.0
Поли(ПК)-СУЭ		0.1 М HCl $t_{\text{конц}} = 5 \text{ мин}$	-0.068	36.1	-	-	-	-

*) 11 мкг/мл.

Видно, что, в отличие от СУЭ, разработанные нами ХПЭ позволяют избирательно определять Sb(III) в присутствии Sb(V). Наилучшими аналитическими характеристиками обладает поли(ПГ)-СУЭ, так как он характеризуется высокой

чувствительностью, а также селективностью определения сурьмы в присутствии ионов меди (рис. 13, 14).

При этом стадия концентрирования сурьмы проводится в адсорбционном режиме при разомкнутой цепи при скорости потока пробы 1.2 мл/мин.

Зависимость высоты сигнала от объема пробы линейна в диапазоне 2.5 - 25.0 мл и описывается уравнением:

$$i_{\text{па}}(\text{Sb}) = 0.39 V + 0.03 \quad (r = 0.9995) \quad (10).$$

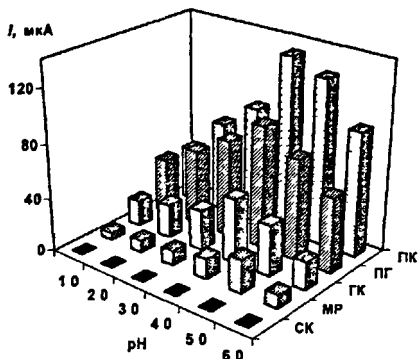


Рис.13. Влияние рН среды накопления сурьмы (III) на величину анодного тока $i_{\text{па}}$, полученного методом АдСИВА на поли(L)-СУЭ. $c_{\text{Sb}} = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $t_{\text{конц}} = 5 \text{ мин}$.

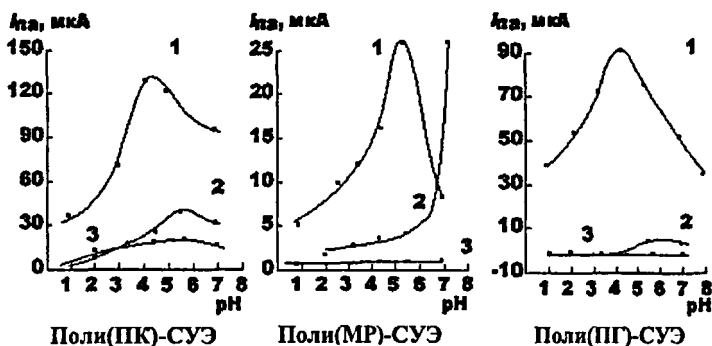


Рис.14. Влияние рН среды адсорбционного концентрирования на высоту сигналов Sb(III) (1); Cu(II) (2) и Sb(V) (3), полученных на поли(ПК)-СУЭ, поли(МР)-СУЭ и поли(ПГ)-СУЭ. Концентрация металла - $3.0 \times 10^{-5} \text{ M}$. $V = 20 \text{ мл}$.

Аналитические характеристики. Зависимость величины $i_{\text{па}}(\text{Sb})$ от концентрации $c_{\text{Sb(III)}}$ прямолинейна в диапазоне концентраций 0.007 - 0.170 мкг/мл ($t_{\text{конц}} = 5.0 \text{ мин}$):

$$i_{\text{па}} = 151.5 c_{\text{Sb(III)}} + 0.96 \quad (r=0.9988) \quad (11).$$

Предел обнаружения сурьмы(III) в этих условиях составляет 2 нг/мл ($1.6 \times 10^{-8} \text{ M}$). Результаты оценки правильности и воспроизводимости определения сурьмы(III) в модельном растворе, содержащем Sb(V) , а также сопутствующие металлы, представлены в табл.10.

В целом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности и преимуществах использования новых пленочных электро-модифицированных электродов для избирательного определения сурьмы(III) в водах на уровне нг/мл.

Таблица 10. Результаты определения разновалентных форм Sb(III,V) на фоне матрицы водопроводной или морской воды ($t_{\text{конц}} = 5$ мин).

Объект	Введено (мкг/л)	Найдено (мкг/л)	s_r ($n=3, P=0.95$)	R, %
Водопроводная вода	Sb(III): 20.0	21 ± 2	0.035	110
	Sb(V): 20.0	19 ± 1	0.03	95
	Sb(III): 100.0	99 ± 2	0.01	99
	Sb(V): 50.0	48 ± 2	0.02	96
Морская вода	Sb(III): 50.0	51 ± 2	0.02	102
	Sb(V): 100.0	100 ± 2	0.01	100

В отличие от широко используемых для определения Sb(III) в присутствии Sb(V) методов ААС и МС, включающих предварительные стадии экстракционного извлечения и генерации гидрида SbH_3 или хроматографического разделения, предлагаемый нами метод более прост, экспрессен и экономичен. Следует отметить, что отсутствие предварительных операций пробоподготовки способствует повышению достоверности анализа, так как в процессе любой подобной операции может быть нарушен баланс между существующими химическими формами определяемого металла, например, Sb(III) может легко окисляться до Sb(V).

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показаны возможности целенаправленного изменения свойств стеклоглеродного электрода при помощи модификации его поверхности методом анодного окисления в растворах ряда ароматических соединений различной структуры (производных фенола, трифенилметана, феназина и фенотиазина).

2. В ходе систематических исследований электродных процессов, протекающих на СУЭ, установлено, что характер изученных электро-органических реакций определяется главным образом совокупностью двух факторов - структурными особенностями деполяризатора и значением рН среды. При многократном циклировании потенциала поляризации в нейтральных и щелочных растворах электролитов, содержащих 1-10 мМ ароматических поли(гидрокси)соединений (кроме гидрохинона и тайрона), наблюдается заметное снижение анодных пиков их окисления, что объясняется блокировкой электродной поверхности в результате формирования пленки, толщина которой растет по мере увеличения числа циклов сканирования потенциала. Механизм этого процесса, вероятно, связан с реакциями катион-радикалов, вызывающими образование димеров или олигомеров и

полимеризацию. Это предположение дополнительно подтверждается данными ИК-спектроскопии и кислотно-основного титрования, а также согласуется с литературными данными.

3. Разработана технология получения хеморецепторных пленочных электродов многократного действия в потенциодинамических и потенциостатических условиях. Показано, что эффективность потенциостатической модификации поверхности стеклоуглерода в гидродинамическом режиме зависит от потенциала и времени электроокисления, а также от скорости прокачивания раствора реагента-модификатора. Важным преимуществом этого способа является возможность строго контролировать условия образования пленки и таким образом получать электроды с одинаковой (воспроизводимой) структурой хеморецепторного слоя.

4. Установлено, что полученные хеморецепторные пленочные электроды характеризуются избирательностью по отношению к низковалентным формам олова и сурьмы. Наибольшей чувствительностью и селективностью при анодном инверсионно-вольтамперометрическом детектировании обоих металлов в присутствии свинца и меди обладают электроды на основе поли(пирогаллола) и поли(морина). Высота сигнала сильно зависит от потенциала концентрирования, так как процесс электроэкстракции металла, вероятно, сопровождается разрушением образующегося комплекса при восстановлении олова(II) и высвобождением химически активных центров. Электрод на основе пленки поли(пирогаллола) позволяет определять как Sn(II), так и Sb(III) в достаточно широком диапазоне концентраций с пределом обнаружения 2 нг/мл. Электрод на основе пленки поли(морина) характеризуется линейным откликом по отношению к олову(II) в диапазоне концентраций 0.035 - 1.900 мкг/мл с пределом обнаружения 0.4 нг/мл (время концентрирования - 300 с).

5. Показано, что сочетание ИВА с ПИА не только позволяет автоматизировать процесс достаточно сложных электрохимических измерений с заменой матричного раствора, но и улучшить метрологические характеристики методик определения. Предложенные проточно-инжекционные методы анодного инверсионно-вольтамперометрического определения олова(II) и сурьмы(III) могут быть использованы для анализа консервированных соков и вод без предварительной пробоподготовки. Производительность анализа - 10 определений в час при объеме пробы 5-10 мл.

6. Разработан проточно-инжекционный метод катодного инверсионно-вольтамперометрического определения Sn и Pb на СУЭ, модифицированном пленкой ртути, в присутствии комплексобразующего реагента. Метод позволяет одновременно определять эти металлы с пределом обнаружения 2 нг/мл и 5 нг/мл, соответственно (время концентрирования - 300 с).

7. Показаны возможности одновременного определения Sn(II), In(III) и Pb(II) методом анодной ИВА на СУЭ, модифицированном пленкой ртути непосредственно в результате электролиза из растворов фонового электролита (смеси 0.5 М HClO_4 и 2.0 М NH_4J), посредством разделения пиков анодной ионизации этих металлов в режиме ВПТ-П методом непрерывного вейвлет-преобразования.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Shpigun L.K., Morozov D.V., Lunina V.K. New developments in flow-injection electroanalysis. // 10th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry. Moscow. Book of Abstract. 1999. P. 112-113.
2. Шпигун Л.К., Цундаева М.Н., Лунина В.К., Прохорова Г.В. Проточно-инжекционные методы определения европия в смесях лантанидов(III). // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 1. С. 68.
3. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Сравнительное изучение ряда полифенолов как химических рецепторов в амперометрических сенсорах на ионы Sn(II,IV) и Sb(II,V). // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Сборник тезисов докладов. Москва. 2002. С. 167-168.
4. Shpigun L.K., Lunina V.K. Electrochemical study and flow-injection determination of tin at various carbon electrodes. // 9th International conference on electroanalysis. Book of Abstract. Cracow. Poland. 2002. P. 154.
5. Shpigun L.K., Lunina V.K. Electrochemical sensors on the base of functionalized carbon materials. // Functionalized materials: synthesis, properties and application. Book of abstract. Kiev. Ukraine. 2002. P. 292-293.
6. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Электрохимические сенсоры для инверсионно-вольтамперометрического определения сурьмы(III). // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 10. С. 1097.
7. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Модифицированные стеклоуглеродные электроды для проточно-инжекционного определения неорганических форм олова методом инверсионной вольтамперометрии. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 11. С. 1200.
8. Shpigun L.K., Lunina V.K. Development of electrochemical sensors based on functionalization of glassy carbon surface with hydroxybenzene derivatives. // Extended abstracts of the fifth international symposium on new materials for electrochemical systems. Montreal. Canada. 2003. P. 157-158.
9. Shpigun L. K., Lunina V. K. New voltammetric sensors for chemical speciation of tin in soft drinks. // 3rd International conference «Instrumental methods of analysis. Modern trends and applications». Conference proceedings. Thessaloniki. Greece. 2003. P. 711-714.
- Ю.Шпигун Л.К., Лунина В.К., Золотов Ю.А. Электрополимеризация водорастворимых комплексообразующих реагентов на поверхности стеклоуглеродного электрода. // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов докладов. Казань. 2003. С. 466.



Принято к исполнению 27/04/2004
Исполнено 28/04/2004

Заказ № 166
Тираж: 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095)318-40-68
www.autoreferat.ru

№ - 8934