

На правах рукописи



САТАЕВА САПУРА САНИЕВНА

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

02.00.02. – Аналитическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Саратов – 2012

Работа выполнена в Западно-Казахстанском аграрно-техническом университете им. Жангир хана

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурахта Вера Алексеевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кулапина Елена Григорьевна

кандидат химических наук
Барина Ольга Владимировна

Ведущая организация: Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

Защита состоится 16 февраля 2012 года в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном университете им. Н.Г.Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская 83, СГУ, Институт химии, I корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в ЗНБ им. В.А. Артисевич Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

Автореферат разослан ____ января 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Т.Ю. Русанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из перспективных направлений современной аналитической химии является развитие потенциометрических методов анализа с использованием модифицированных химических сенсоров. Разработка новых модифицированных сенсоров, а также изучение их свойств позволяют внести значительный вклад в практику электрохимического анализа. В результате целенаправленного воздействия на поверхность электродов путем механической, химической, электрохимической обработки удается изменять их электродные свойства и улучшать электроаналитические характеристики. Важным преимуществом модифицирования поверхности является принципиальная возможность на базе одного электрода получить ряд мембран с оптимально подобранными свойствами, чувствительных к различным веществам, для решения конкретных аналитических задач. Модифицирование поверхности электрода приводит к снижению предела обнаружения, повышению селективности определения, упрощению анализа, уменьшению времени отклика.

В связи с этим создание модифицированных электродов из арсенида галлия и исследование их свойств в растворах различных электролитов является актуальным.

Целью настоящего исследования является создание модифицированных электродов на основе арсенида галлия с заданными электроаналитическими характеристиками для анализа объектов окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести модифицирование поверхности электродов на основе арсенида галлия электрохимическим способом растворами сульфида натрия, галогенидами калия и нитратами серебра (I), меди (II), свинца (II), кадмия (II);
- исследовать электроаналитические свойства модифицированных GaAs-электродов в растворах электролитов при варьировании природы катионов металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) и анионов (Cl^- , Br^- , I^-);
- установить влияние электрохимического модифицирования поверхности полупроводниковых электродов на их основные характеристики;
- оценить возможность использования модифицированных полупроводниковых электродов на основе арсенида галлия в качестве индикаторных при осадительном потенциометрическом титровании нитратов серебра, меди, свинца, кадмия и галогенидов калия;
- разработать методики определения действующих веществ в пестицидах и хлорид-ионов в почвенных вытяжках и природных водах.

Научная новизна исследования:

- предложен электрохимический способ модифицирования поверхности полупроводниковых GaAs-электродов растворами сульфида натрия, галогенидов калия и нитратов серебра (I), меди (II), свинца (II), кадмия (II);
- установлено влияние электрохимического модифицирования поверхности электродов из арсенида галлия на их электроаналитические свойства в

растворах электролитов при варьировании природы катионов серебра, меди, свинца, кадмия и хлоридов, бромидов, иодидов калия;

- показана идентичность электроаналитических свойств модифицированных сенсоров с классическими ионселективными электродами, чувствительных к соответствующим ионам. Преимуществом модифицированных сенсоров на основе арсенида галлия является возможность на базе одного материала получить электроды, чувствительные к различным катионам и анионам;

- оценены аналитические возможности модифицированных электродов на основе арсенида галлия и разработаны методики определения действующих веществ в пестицидах и хлоридов в почвенных вытяжках и природных водах.

Практическая значимость. Для практического использования предложен полупроводниковый электрод на основе арсенида галлия, модифицированный электрохимическим способом, проявляющий отклик к катионам серебра, меди, свинца, кадмия и галогенид-ионам в широком диапазоне концентраций. Электроды отличаются механической прочностью и универсальностью. После предварительного модифицирования поверхности электроды использованы в качестве индикаторных для потенциометрического титрования различных электролитов.

Экспериментально обоснована возможность применения полупроводниковых GaAs-электродов с модифицированной поверхностью для потенциометрического титрования действующих веществ в пестицидах, хлоридов в почвенных вытяжках и природных водах. Разработанные методики внедрены в аналитические лаборатории организаций г. Уральска (имеются 2 акта внедрения).

Результаты работы используются в лекционном и практическом курсах «Физико-химические методы анализа», читаемых в Западно-Казахстанском аграрно-техническом университете им. Жангир хана и в Западно-Казахстанском инженерно-технологическом университете для специальностей «Химическая технология органических веществ» и «Химическая технология неорганических веществ».

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены на Международной научно-практической конференции «Наука и качественное образование – залог нового экономического подъема Казахстана» (Уральск, 2010), на VII Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2010), на Международной конференции «Аналитическая химия и экология Центральной Азии и Казахстана» (Алматы, 2010), на Международной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2011), на Международной научно-практической конференции «Наука и качественное образование – основа индустриализации и инновационного развития Казахстана» (Уральск, 2011), на VIII Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2011), на научных семинарах Западно-Казахстанского инженерно-технологического университета (Уральск, 2011, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации и Комитетом по контролю в сфере образования Республики Казахстан и 6 статей и тезисов докладов в материалах международных и республиканских конференций.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования полупроводниковых электродов на основе арсенида галлия, модифицированных электрохимическим способом, в растворах нитратов серебра (I), меди (II), свинца (II), кадмия (II) и галогенидов;
- электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных электродов на основе арсенида галлия, чувствительных к катионам серебра (I), меди (II), свинца (II), кадмия (II) и галогенидам;
- практическое применение модифицированных GaAs-электродов: экспрессные способы определения ионов серебра, меди, свинца, кадмия, галогенидов в модельных растворах, хлоридов в почвенных вытяжках и природных водах, действующих веществ в пестицидах методом осадительного потенциометрического титрования

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая введение, пять глав, выводы, список цитируемой литературы (140 источников), приложения. В работе содержится 14 таблиц и 27 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость результатов и основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлено обобщение и систематизация литературных данных по современному состоянию ионселективных электродов (ИСЭ), принципы действия, классификация и области применения. Особое внимание уделено применению твердофазных полупроводниковых электродов в анализе различных объектов и электродам с модифицированной поверхностью.

В главе 2 описаны реактивы и оборудование, использованные в работе, техника изготовления и модифицирование поверхности электродов. Объектами исследования служили: полупроводниковый электрод на основе арсенида галлия, растворы нитратов металлов: серебра, меди, свинца, кадмия, растворы галогенидов калия: хлоридов, бромидов, иодидов, методики модифицирования поверхности электродов.

Модифицирование поверхности GaAs-электродов проводили электрохимическим способом в 0,1 М растворах Na_2S , AgNO_3 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KCl , KBr и KI . Время обработки варьировали. Модифицирование выполняли в режиме $U=20-25$ В, $I=0,05$ А, с использованием выпрямителя ВУП-2М.

Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера Анион-4100 с погрешностью 0,01 В.

В главе 3 представлены результаты исследований электродов на основе арсенида галлия до и после модифицирования их поверхности в растворах нитратов металлов, галогенидов калия и обсуждение.

В главе 4 представлены результаты осадительного потенциометрического титрования катионов серебра, меди, свинца, кадмия и аргентометрического титрования галогенидов: хлоридов, бромидов и иодидов с немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами.

В главе 5 описано практическое применение модифицированных GaAs-электродов электрохимическим способом для оценки загрязнения объектов окружающей среды и определения действующих веществ в пестицидах. Показаны преимущества модифицированных полупроводниковых электродов на основе арсенида галлия и проведено определение действующих веществ в пестицидах и хлоридов в почвах для эколого-аналитического контроля.

Поведение электрохимически модифицированных электродов из арсенида галлия в растворах солей металлов

Модифицированные электроды в последнее время находят все более широкое применение в электроаналитической практике. Модифицирование поверхности электродов позволяет дополнительно к их традиционным свойствам добавить новые возможности, которые улучшают электроаналитические свойства индикаторных электродов.

В настоящей работе исследованы способы модифицирования полупроводникового электрода из GaAs электрохимическим способом.

Для изучения зависимости потенциалов модифицированных GaAs-электродов от концентрации ионов металлов выбраны азотнокислые соли серебра, меди, свинца и кадмия. Изучены основные характеристики электродов: электродная функция, время отклика, воспроизводимость в растворах перечисленных ионов в области концентраций 10^{-6} - 10^{-1} моль/л. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что исследуемые электроды обладают чувствительностью к ионам металлов (рис. 1).

Проведено сравнение электроаналитических характеристик полупроводникового электрода на основе арсенида галлия до и после электрохимического модифицирования их поверхности растворами сульфида натрия и нитратов соответствующих металлов с ИСЭ (AgСЭ, CuСЭ, PbСЭ, CdСЭ) в растворах солей металлов. Для изучения влияния ионной силы на значения потенциала и крутизну электродной функции были измерены потенциалы фоновых растворов исследуемых солей. Приготовление растворов на фоне 0,1 М нитрата калия позволяет проводить определение при постоянной ионной силе ($I=I$).

Модифицирование проводили двумя способами: 1) путем выдерживания в растворах нитрата серебра; 2) последовательное выдерживание в растворах сульфида натрия и нитрата серебра. Время выдерживания электродов в растворах-модификаторах варьировалось и составило: 3 мин., 5 мин., 10 мин. Наилучшие результаты получены при выдерживании мембраны исследуемых

электродов в 0,1 М растворах AgNO_3 , так как при переходе к более разбавленным растворам характеристики электродов не изменяются. Рекомендуемое время модифицирования, достаточное для получения оптимальных электродных характеристик, составляет 5 мин. В этом случае электрод приобретает устойчивую электродную функцию к ионам Ag^+ в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М с крутизной 66 ± 2 мВ/рС $_{\text{Ag}^+}$. (рис. 1, кривая 4) Последовательное модифицирование GaAs-сенсора в 0,1 М растворах Na_2S и AgNO_3 показало, что для получения наилучших характеристик электрода оптимальное время обработки мембраны, как и в предыдущем случае, составило 5 мин., при концентрации растворов-модификаторов 10^{-1} моль/л. В результате величина угла наклона градуировочной кривой составила 62 ± 2 мВ/рС $_{\text{Ag}^+}$. (рис. 1, кривая 3), при этом предел обнаружения не изменился. Для электрода с обработанной поверхностью время установления потенциала сократилось втрое: с 60-90 сек. до 15-20 сек. Установлено, что в результате модифицирования наблюдается смещение градуировочной кривой в область потенциалов, характерных для стандартного AgСЭ.

При использовании в качестве модифицирующего реагента 10^{-2} М раствора AgNO_3 электрод из GaAs проявляет чувствительность в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М с крутизной электродной функции 57 ± 2 мВ/рС $_{\text{Ag}^+}$. Электрохимическое активирование GaAs-электрода 10^{-3} М, 10^{-4} М растворами AgNO_3 в течение 5 мин. не приводит к улучшению характеристик электрода. Диапазон линейности, крутизна электродной функции, время отклика имеют значения, близкие к таковым для немодифицированного электрода. При увеличении времени выдерживания электродов в растворе-модификаторе более 5 мин. изменение электрохимических характеристик электродов не наблюдается.

Электрохимическая обработка GaAs-электрода 0,1 М растворами Na_2S и AgNO_3 вызывает изменение электрохимической активности его поверхности. При погружении электродов в растворы серебра в результате окислительно-восстановительного взаимодействия происходит восстановление серебра на поверхности полупроводниковой мембраны по реакции $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$, благодаря чему она покрывается слоем металлического серебра и в дальнейшем электрод функционирует как серебряный. В табл. 1 приведены основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров с мембраной из GaAs в растворах AgNO_3 .

Изучено поведение модифицированных электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида галлия в растворах Cu^{2+} (рис. 1, кривая 8). Установлено, что GaAs-электроды проявляют наилучшие характеристики после обработки мембраны 0,1 М растворами CuSO_4 и Na_2S . Также найдено оптимальное время обработки поверхности мембран, которое составило 5 минут.

Так, после модифицирования поверхности зависимость «Е-рС» для GaAs-электрода носит линейный характер в области концентраций 10^{-6} - 10^{-1} М. Крутизна электродной функции для электрода из GaAs близка к

нернстовской и составляет 28 ± 2 мВ/рС_{Cu²⁺}, в то время как до модифицирования она равна 20 ± 2 мВ (рис. 1, кривая 6). В результате обработки поверхности GaAs-электрода предел обнаружения снизился на порядок с 10^{-5} до 10^{-6} М. Для сенсора с модифицированной поверхностью время установления потенциала сократилось почти втрое с 60 сек. до 15-20 сек. После последовательной электрохимической обработки поверхности GaAs-электрода 0,1 М растворами Na₂S и CuSO₄ наблюдается смещение градуировочной кривой в положительную область значений потенциалов, характерных для медьселективного электрода (CuСЭ). Это свидетельствует о протекании на поверхности GaAs-электрода твердофазных реакций с образованием пленки из труднорастворимого сульфида меди, вследствие чего GaAs-электрод функционирует как CuСЭ.

Таблица 1

Основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров на основе GaAs в растворах AgNO₃

Характеристика сенсора	Время модифицирования электродов при различной концентрации					
	3 мин.	5 мин.	10 мин.	3 мин.	5 мин.	10 мин.
	10 ⁻¹ М AgNO ₃			10 ⁻¹ М Na ₂ S + 10 ⁻¹ М AgNO ₃		
Е, мВ	-190	-185	-185	-175	-170	-170
Интервал линейности электродной функции, E=f(pC _{Ag⁺}), М	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹
Крутизна электродной функции, мВ/ рС _{Ag⁺}	66±2	66±2	66±2	62±2	62±2	62±2

Аналогичным образом изучены зависимости «потенциал электрода – концентрация раствора» с электродом из GaAs в 0,1 М растворах солей свинца и кадмия после электрохимического модифицирования. Оказалось, что изменение основных функций электродов (интервал линейности, крутизна электродной функции, время отклика) зависит от времени выдерживания мембраны и концентрации модифицирующего реагента. Электрод из арсенида галлия, поочередно обработанный 0,1 М растворами Na₂S и Pb(NO₃)₂ в течение 5 мин., в интервале концентраций 10⁻⁶-10⁻¹ М обладает четкой Pb²⁺-функцией, с крутизной электродной функции 47 ± 2 мВ/рС_{Pb²⁺} (рис. 2, кривая 4). Время отклика составляет 15-20 сек. в концентрированных растворах Pb(NO₃)₂. Модифицированный GaAs-электрод имеет диапазон линейности в области

концентраций 10^{-6} - 10^{-1} М, тогда как электрод с необработанной поверхностью имеет интервал линейности в области концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М, с крутизной электродной функции 22 ± 2 мВ/рС_{Pb²⁺} (рис. 2, кривая 2).

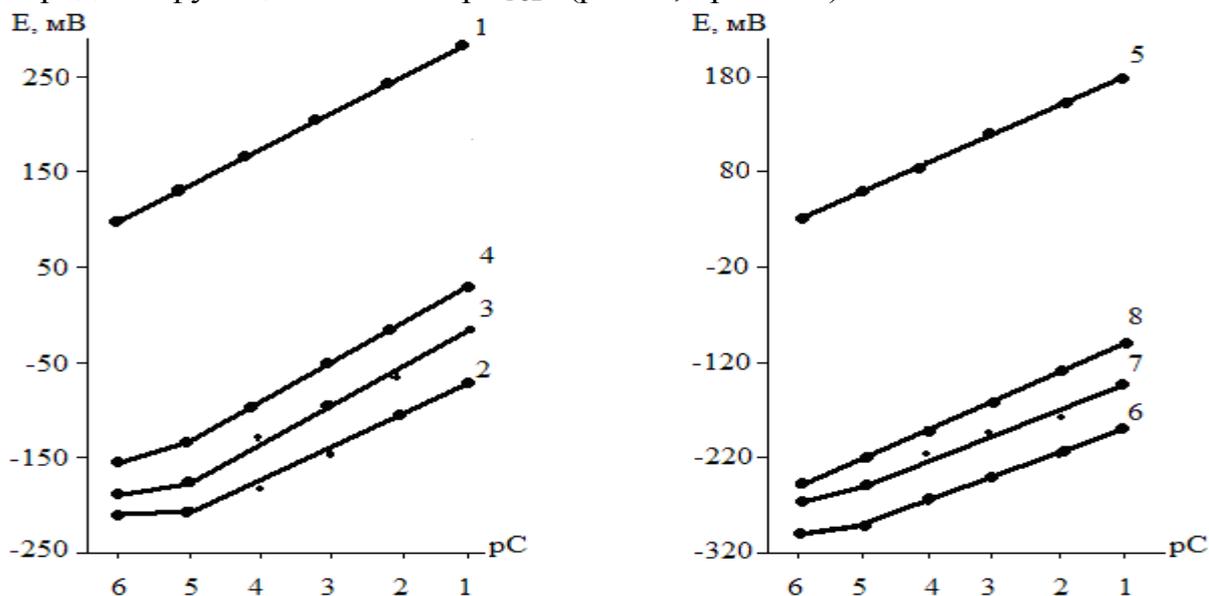


Рис. 1. Зависимости потенциала AgСЭ (1), CuСЭ (5) и GaAs- (2 - 4, 6 - 8) электродов в растворах - нитрата серебра (1 - 4), - сульфата меди (5 - 8): 2, 6 - до модифицирования; 3, 4, 7, 8 - после модифицирования.

Проведенные исследования зависимости потенциалов немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов от концентрации ионов кадмия показали, что если до обработки поверхности мембран отклик исследуемого электрода к ионам Cd²⁺ незначительный, то электрохимическое обновление поверхности мембран 0,1 М растворами Na₂S и Cd(NO₃)₂ привело к улучшению электроаналитических характеристик электрода: крутизна электродной функции становится равным 22 ± 2 мВ (рис. 2, кривая 8), в то время как до модифицирования составляла 18 ± 2 мВ (рис. 2, кривая 6). Концентрационный диапазон расширяется до 10^{-5} М. Время отклика для GaAs-электрода с обработанной поверхностью уменьшилось в 3 раза. Следует отметить, что для модифицированного GaAs-электрода наблюдается смещение градуировочной кривой в область значений потенциалов, характерных для кадмийселективного электрода. Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что для модифицированных GaAs-электродов наблюдаются улучшение электроаналитических характеристик по сравнению с немодифицированными электродами: увеличение значений крутизны электродной функции, расширение интервала линейной зависимости функции E - pC и сокращение времени установления потенциала. Дрейф потенциала за сутки не превышает ± 1 мВ.

В результате проведенных исследований установлено, что после электрохимической обработки поверхности функции электродов из арсенида галлия заметно улучшаются по сравнению с немодифицированными электродами, за счет реакций, протекающих на поверхности мембран, приводящих к возникновению тонкого модифицированного слоя. При этом

наблюдается увеличение значений крутизны электродной функции, расширение диапазона линейной зависимости функции $E-pC$ и сокращение времени установления потенциала. Исследование электродов с мембранами на основе арсенида галлия, модифицированных электрохимическим способом, проводили более двух лет.

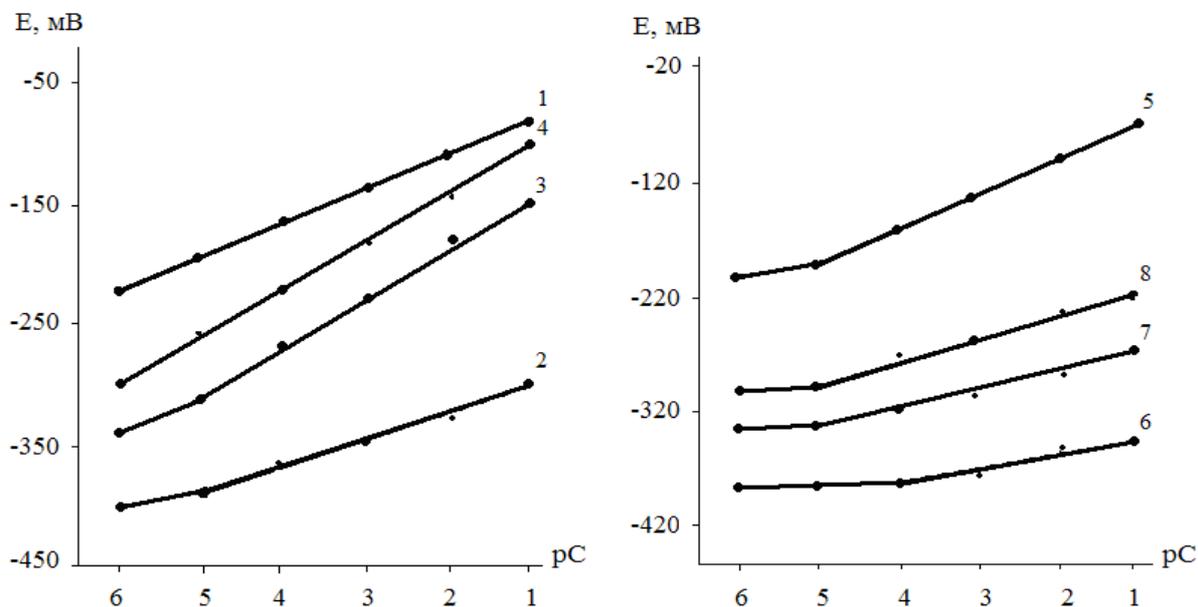
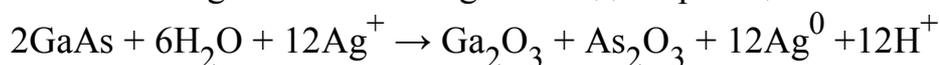
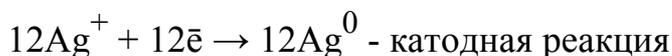
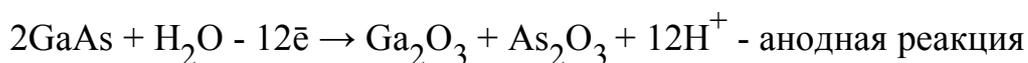


Рис. 2. Зависимости потенциала PbСЭ (1), CdСЭ (5) и GaAs- (2 - 4, 6 - 8) электродов в растворах - нитрата свинца (1 - 4), - нитрата кадмия (5 - 8): 2, 6 - до модифицирования; 3, 4, 7, 8 - после модифицирования.

В работе Бурахта В.А. [Развитие потенциометрических методов анализа объектов окружающей среды // Новости науки. Алматы. 2004. № 4. С. 37-41.] предложена модель электронно-ионного обмена, описывающая поведение сенсоров на основе полупроводниковых материалов в растворах катионов металлов. Согласно этой модели, чувствительность к катионам металлов объяснена протеканием на поверхности полупроводников окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя.

На границе полупроводник – раствор электролита протекают электрохимические реакции, которые являются причиной возникновения электродного потенциала полупроводников: анодная реакция, связанная с окислением (коррозией, растворением) полупроводника, и катодная, протекающая с восстановлением растворенного окислителя.

Электрохимические реакции, протекающие на границе раздела полупроводниковый электрод из GaAs / раствор $AgNO_3$



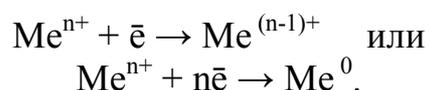
– суммарное уравнение процесса

Таблица 2

Электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах нитратов серебра, меди, свинца и кадмия

Определяемый ион	Электрод	Интервал линейности функции $E = f(C_i), M$	Крутизна электродной функции, мВ/рС	Время отклика, сек.
Ag^+	GaAs(немод.)	$10^{-5}-10^{-1}$	56 ± 2 мВ	60-90
	GaAs (мод.)	$10^{-6}-10^{-1}$	66 ± 1 мВ	15-20
	AgCЭ	$10^{-5}-10^{-1}$	59 ± 2 мВ	20-30
Cu^{2+}	GaAs(немод.)	$10^{-5}-10^{-1}$	20 ± 5 мВ	60-90
	GaAs (мод.)	$10^{-6}-10^{-1}$	28 ± 1 мВ	15-20
	CuCЭ	$10^{-5}-10^{-1}$	29 ± 2 мВ	20-30
Pb^{2+}	GaAs(немод.)	$10^{-5}-10^{-1}$	22 ± 5 мВ	60-90
	GaAs (мод.)	$10^{-6}-10^{-1}$	47 ± 1 мВ	15-20
	PbCЭ	$10^{-5}-10^{-1}$	29 ± 2 мВ	20-30
Cd^{2+}	GaAs(немод.)	$10^{-4}-10^{-1}$	18 ± 5 мВ	60-90
	GaAs (мод.)	$10^{-5}-10^{-1}$	22 ± 1 мВ	15-20
	CdCЭ	$10^{-5}-10^{-1}$	29 ± 2 мВ	20-30

На границе полупроводник–раствор при погружении электродов в растворы солей металлов, на катодных участках поверхности происходит восстановление этих металлов до металлического состояния:



Экспериментально полученные данные показали, что значение электродного потенциала GaAs-электрода зависит от концентрации ионов серебра, меди, свинца и кадмия. Найдена корреляция между чувствительностью GaAs-электродов к ионам металлов и значениями стандартных электродных потенциалов. Чем более положителен стандартный окислительно-восстановительный потенциал адсорбируемого металла, тем в более положительную область сдвигается потенциал полупроводникового электрода.

Это оказывает влияние и на величину тангенса угла наклона электродной функции в растворах солей металлов. Наибольшую чувствительность СаAs-электрод проявляет к ионам серебра ($E_{Ag^+/Ag}^0 = +0,799$ В), наименьшую к ионам кадмия ($E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,403$ В).

Таким образом, чувствительность полупроводникового GaAs-электрода в растворах солей металлов можно объяснить протеканием на поверхности электрода окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя и специфической сорбцией ионов окислителей, т.е. на поверхности электрода происходит восстановление сорбированных ионов до металлического состояния.

Функционирование модифицированных электродов из GaAs в растворах галогенидов

Для изучения зависимостей потенциалов модифицированных электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида галлия от концентраций анионов выбраны галогениды: хлорид калия, бромид калия, иодид калия. Исследования проводили в области с концентраций 10^{-6} - 10^{-1} моль/л. Изучены основные электроаналитические характеристики модифицированных GaAs-электродов 0,1 М растворами галогенидов калия и нитрата серебра: крутизна электродной функции, интервал линейной зависимости $E = f(pC_{Hal})$, время отклика. Установленные зависимости сопоставлены с таковыми для классических ИСЭ (СИСЭ, ВrСЭ, ИСЭ).

Исследования проводили при постоянных условиях: одинаковом значении рН=6,5; при постоянной температуре $\sim 25^{\circ}\text{C}$; для поддержания ионной силы растворы готовили на фоне индифферентного электролита – нитрата калия.

Исследовано влияние электрохимического модифицирования поверхности электродов 0,1 М растворами КСl, КВr, КI и AgNO₃ на электроаналитические свойства исследуемых сенсоров.

На рис. 3 показаны градуировочные кривые зависимости потенциалов GaAs-электродов, полученные до и после электрохимической обработки их поверхности 0,1 М растворами КСl и AgNO₃ в течение 5 мин. от концентрации хлорид-ионов. Из рисунка видно, что до модифицирования электроды обладают меньшим откликом к Cl-ионам, после последовательной обработки поверхности мембран крутизна электродной функции увеличивается до 44 ± 2 мВ (рис.3, кривая 3) с интервалом концентраций хлорида калия 10^{-5} - 10^{-1} М. Сократилось время отклика GaAs-электрода с 30-40 сек. до 10-20 сек. Модифицирование поверхности электродов приводит к исчезновению дрейфа. Электрохимическая обработка поверхности мембран дала возможность получить электроды с улучшенными электроаналитическими характеристиками: хорошая воспроизводимость и стабильность потенциалов во времени выгодно отличает их от немодифицированных GaAs-электродов.

Проведенное исследование GaAs-электродов в растворах бромид-ионов показало, что наилучшие результаты получены после последовательной электрохимической обработки поверхности мембран 10^{-1} М растворами КВr и

AgNO₃ (рис.3, кривая 6). Так, электрохимическое модифицирование поверхности GaAs-электродов привело к увеличению крутизны электродной функции с 18 ± 2 мВ до 32 ± 2 мВ, при этом интервал линейности электродной функции остался прежним. Время установления стабильного потенциала для электрода с обработанной поверхностью сократилось в 3 раза с 30 сек. до 10 сек.

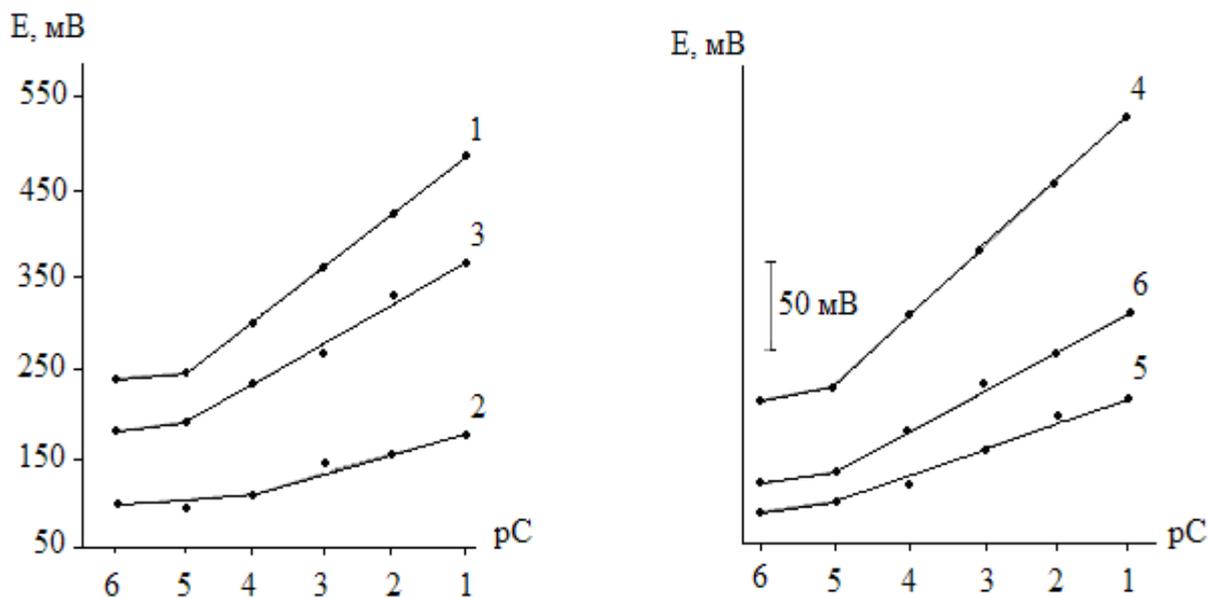


Рис. 3. Зависимости потенциала ClCЭ (1), BrCЭ (4) и GaAs- (2, 3, 5, 6) электродов в растворах 1 - 3 - хлорид-, 4 - 6 - бромид- ионов: 2, 5 - до модифицирования; 3, 6 - после модифицирования.

Аналогичным образом были изучены зависимости электродной функции GaAs-электродов от концентрации иодид-ионов до и после электрохимического модифицирования поверхности 0,1 М растворами KI и AgNO₃ в течение 5 мин. Крутизна электродной функции GaAs-электрода после модифицирования поверхности увеличилась и составила 28 ± 2 мВ, по сравнению с немодифицированным электродом, для которого она равна 15 ± 2 мВ. Снизился интервал линейной зависимости электродной функции от концентрации на порядок с 10^{-4} М до 10^{-5} М. На кривой зависимости потенциала от концентрации наблюдается смещение градуировочного графика в область значений потенциалов, характерных для ICЭ. В табл. 3 приведены электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах галогенид-ионов, из которой видно, что величина крутизны электродной функции в растворах галогенидов убывает в ряду: Cl⁻ > Br⁻ > I⁻.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полупроводниковые электроды с модифицированной поверхностью обладают лучшими электроаналитическими характеристиками (большей областью линейности, большим значением крутизны электродной функции, меньшим временем отклика) по сравнению с электродами с необработанной

поверхностью. Исходя из этого, можно предположить, что при потенциометрическом титровании наибольшие скачки в КТТ следует ожидать с модифицированными GaAs-электродами.

Таблица 3

Электроаналитические характеристики немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах галогенид-ионов

Определяемый ион	Электрод	Интервал линейности функции $E = f(C_i)$, М	Крутизна электродной функции, мВ/рС	Время отклика, сек.
Cl ⁻	GaAs(немод.)	10^{-4} - 10^{-1}	20±2мВ	30-40
	GaAs (мод.)	10^{-5} - 10^{-1}	44±1мВ	10-20
	ClСЭ	10^{-5} - 10^{-1}	59±2мВ	20-30
Br ⁻	GaAs(немод.)	10^{-5} - 10^{-1}	18±5мВ	30-40
	GaAs (мод.)	10^{-5} - 10^{-1}	32±1мВ	10-20
	BrСЭ	10^{-5} - 10^{-1}	59±2мВ	20-30
I ⁻	GaAs(немод.)	10^{-4} - 10^{-1}	15±5мВ	30-40
	GaAs (мод.)	10^{-5} - 10^{-1}	28±1мВ	10-20
	IСЭ	10^{-5} - 10^{-1}	59±2мВ	20-30

Наблюдаемые явления в поведении полупроводниковых GaAs-электродов в растворах галогенид-ионов можно объяснить специфической сорбцией Cl⁻, Br⁻, I⁻ -ионов, что в свою очередь изменяет поверхность электрода. При обработке поверхности электродов растворами KCl, KBr, KI и AgNO₃ на поверхности электродов образуются соответствующие галогениды серебра, и он начинает функционировать как ионселективный электрод.

Использование немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов для осадительного титрования катионов

Изучение отклика GaAs-электродов, модифицированных электрохимическим способом к ионам металлов, позволило использовать их в качестве индикаторных для потенциометрического титрования. Результаты проведенных исследований показали, что во всех случаях проявляется общая закономерность, заключающаяся в том, что с модифицированными GaAs-электродами получены более четкие скачки потенциалов и большей величины, по сравнению с немодифицированными электродами. Если изменение скачка потенциала в КТТ с немодифицированным

GaAs-электродом составило 105 мВ, то после модифицирования поверхности 0,1 М растворами хлорида калия и нитрата серебра – 145 мВ, при титровании раствором AgNO_3 . Кривая потенциометрического титрования после обработки поверхности GaAs-электрода смещена в область функционирования AgСЭ. Время установления стационарного потенциала в конечной точке титрования не превышает 10 сек.

Аналогичные результаты получены при потенциометрическом титровании ионов меди 10^{-2} М раствором Na_2S (рис. 4, кривые 2, 3). Из рисунка видно, что с модифицированными GaAs-электродами получены более четкие скачки потенциалов и большей величины (кривая 3), по сравнению с немодифицированными электродами (кривая 2). Скачок потенциала с модифицированным GaAs-электродом составило 135 мВ (рис. 4, кривая 3), в то время как с немодифицированным электродом – 100 мВ (рис. 4, кривая 2), при этом наблюдается смещение кривой титрования в положительную область значений потенциалов, характерных для медьселективного электрода. Результаты эксперимента хорошо коррелируют с данными прямой потенциометрии. С модифицированными GaAs-электродами вдвое сократилось время установления стационарного потенциала в КТТ.

Проведено потенциометрическое титрование ионов свинца 10^{-2} М растворами Na_2S с GaAs-электродами (рис.4, кривые 5, 6). Наилучшие результаты получены при титровании с модифицированным электродом. Если скачок потенциала для немодифицированного GaAs-электрода равен 110 мВ (рис. 4, кривая 5), то для электрода, последовательно модифицированного 0,1 М растворами Na_2S и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, величина скачка потенциала составила 160 мВ (рис.4, кривая 6). Значение потенциала на немодифицированном электроде стабилизируется в течение 60 сек., а после модифицирования поверхности электрода - мгновенно.

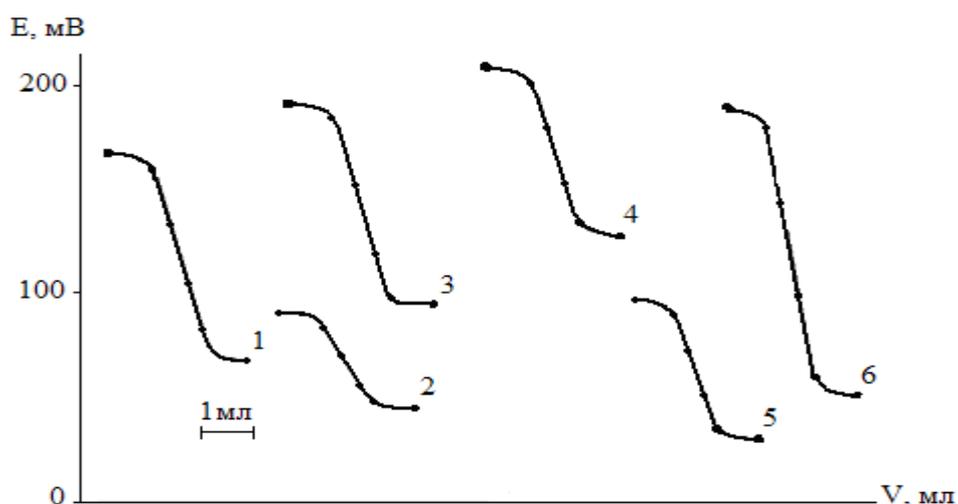


Рис. 4. Кривые титрования ионов меди (1 - 3), свинца (4 - 6) 10^{-2} М растворами Na_2S с CuСЭ (1), PbСЭ (4), GaAs- (2, 3, 5, 6) электродами: 2 – до модифицирования; 3 - после модифицирования

Сравнительная характеристика немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах ионов кадмия показала, что с электродами с обработанной поверхностью получены более четкие и воспроизводимые кривые титрования. При этом скачок потенциала для немодифицированного GaAs-электрода составил 30 мВ, тогда как для модифицированного электрода величина скачка потенциала увеличилась в 2 раза и составила 60 мВ. Установление стабильного потенциала происходит в течение 10 сек. после добавления очередной порции титранта. В КТТ потенциал устанавливается мгновенно.

Правильность определения концентрации ионов меди оценивали методом «введено-найдено». В табл. 4 приведены результаты титрования ионов меди 0,01 М раствором ЭДТА с модифицированными GaAs-электродами.

Таблица 4

Результаты потенциометрического титрования ионов меди 10^{-2} М раствором ЭДТА с модифицированными GaAs-электродами (n=4, P=0,95)

Электрод	Введено, мг	Найдено с $\pm \delta$, мг	S_r	D %
GaAs (модиф.)	2,13	2,11 \pm 0,03	0,05	2
	3,20	3,26 \pm 0,06	0,03	6
	6,40	6,54 \pm 0,14	0,04	14

Из данных таблицы видно, что потенциометрическое титрование Cu^{2+} в модельных растворах с GaAs-электродами, модифицированными 0,1 М растворами Na_2S и CuSO_4 , характеризуется достаточной точностью и хорошей воспроизводимостью.

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенное модифицирование поверхности полупроводниковых электродов из GaAs электрохимическим способом приводит к увеличению величины скачка потенциала и уменьшению времени отклика, что позволяет более точно и надежно фиксировать конечную точку титрования.

Применение модифицированных GaAs-электродов для осадительного титрования галогенидов

Так как модифицированные GaAs-электроды проявляют отклик к галогенидам (хлоридам, бромидам, иодидам) и к ионам серебра, было проведено потенциометрическое титрование галогенидов по методу осаждения раствором нитрата серебра. Для сравнения результатов титрования аналогичные исследования проводили с хлорид-, бромид-, иодидселективными электродами.

На рис. 5 представлены кривые потенциометрического титрования хлорид-ионов 0,1 М растворами AgNO_3 до и после электрохимического модифицирования 0,1 М растворами хлорида калия и нитрата серебра, при

этом получены хорошо воспроизводимые скачки потенциала величиной 50 мВ до модифицирования поверхности мембран и 110 мВ – после модифицирования (рис.5, кривые 2, 3). Значение потенциала на электродах стабилизируется в течение 10 сек. с модифицированными и 30 сек. с немодифицированными электродами. В КТТ потенциал модифицированного электрода устанавливается практически мгновенно.

Аналогичная картина наблюдается при титровании бромид-ионов 10^{-1} М растворами бромида калия и нитрата серебра. Применение электрохимически модифицированных электродов позволило получить более резкие скачки потенциала по сравнению с немодифицированными электродами. Скачок потенциала для немодифицированного GaAs-электрода составил 45 мВ, что видно из рис. 5 (кривая 5), а для электрода с обработанной поверхностью получен скачок потенциала величиной 100 мВ (рис.5, кривая 6). Следует отметить, что кривые потенциометрического титрования с модифицированными электродами смещены в более положительную область значений потенциалов и близки к таковым для бромидселективного электрода. Время установления стабильного потенциала аналогичны, как и в случае титрования хлорид-ионов.

Благодаря обнаруженной чувствительности электродов из GaAs к серебру (I) проведено потенциометрическое титрование иодида. При титровании иодида с немодифицированным GaAs-электродом получены хорошо воспроизводимые скачки потенциала порядка 70 мВ. Величина потенциала стабилизируется в течение 30 с. после добавления очередной порции титранта, а в конечной точке титрования – мгновенно.

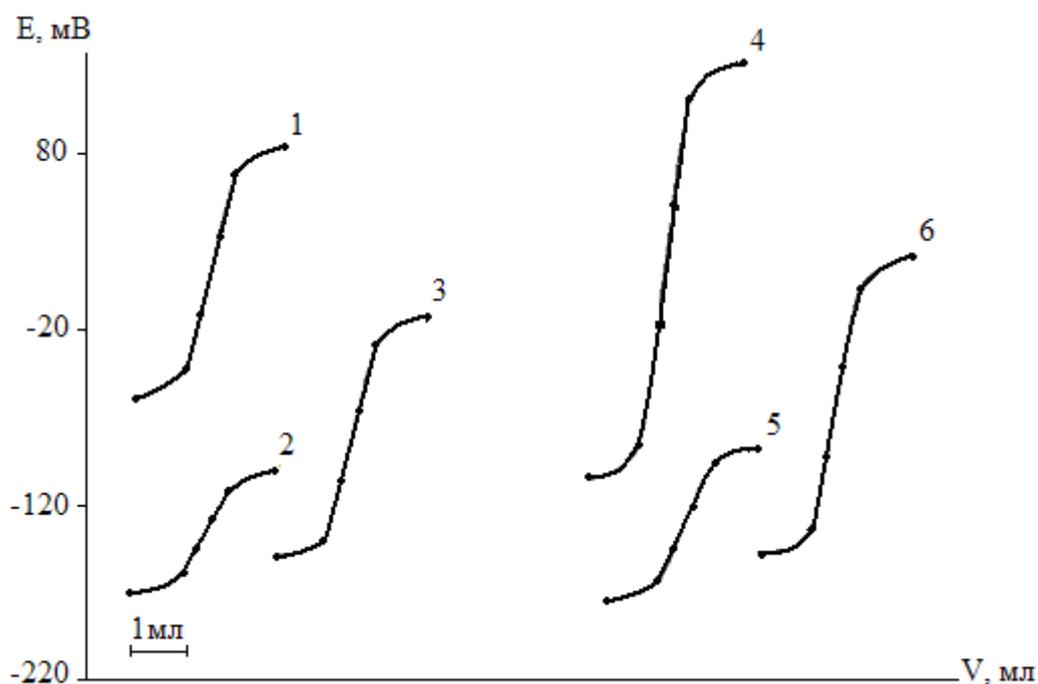


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования хлоридов (1 - 3), бромидов (4 - 6) с ClCЭ (1), BrCЭ (4), GaAs (2, 3, 5, 6). Титрант: 10^{-1} М AgNO₃.

Кривая титрования, полученная после обработки поверхности GaAs-электрода 0,1 М растворами KI и AgNO₃, также имеет классический вид с четким перегибом, но скачок потенциала в КТТ составляет 140 мВ. Следует отметить, что интервал скачка потенциала для GaAs-электрода с обработанной поверхностью близок к скачку, характерному для I-СЭ, что свидетельствует о протекании на поверхности электродов реакции $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$, с образованием слоя иодида серебра.

В результате электрохимического модифицирования GaAs-электрода 0,1М растворами KI и AgNO₃ образуется электродноактивный слой AgI и электрод функционирует как иодидселективный.

Таким образом, результаты экспериментов показали, что при потенциометрическом титровании с модифицированными GaAs-электродами получены более четкие скачки потенциала с большей величиной, что позволяет более точно и надежно фиксировать конечную точку титрования.

Определение действующих веществ в пестицидах с использованием модифицированных GaAs-электродов

На сегодняшний день в сельском хозяйстве широко применяют пестициды нового поколения, такие как циперметрин и иодосульфурон. Для определения пестицидов известны хроматографические, фотометрические, спектрометрические методы, в то время как потенциометрические методы с использованием химических сенсоров отличаются простотой аппаратного оформления, экспрессностью, высокой точностью и т.д.

Результаты прямой потенциометрии и аргентометрического титрования иодидов с GaAs-электродами позволили провести определение действующих веществ в CN⁻ и I⁻ - содержащих пестицидах.

На рис. 6 представлены кривые потенциометрического титрования циперметрина $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором AgNO₃ с немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами. С немодифицированными GaAs-электродами получены скачки потенциала, соизмеримые со скачками потенциалов для I-СЭ, однако после модифицирования поверхности электродов кривые титрования выражены более четко, величина скачка потенциала увеличивается на 20-30 мВ, что позволяет надежнее фиксировать конечную точку титрования. Для модифицированных электродов из GaAs характерно смещение кривых титрования к потенциалам, характерным для I-СЭ.

При потенциометрическом титровании иодосульфурона с немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами 10^{-2} М раствором AgNO₃ скачки потенциала также хорошо воспроизводятся (рис.6, кривые 5, 6). Кривые имеют классический вид с резким перегибом вблизи КТТ, но для модифицированных GaAs-электродов скачки потенциалов большие по величине, по сравнению с немодифицированными: от 80 мВ до 120 мВ. Для модифицированных GaAs-электродов кривые потенциометрического титрования смещены к положительным потенциалам, что характерно для стандартного иодидселективного электрода.

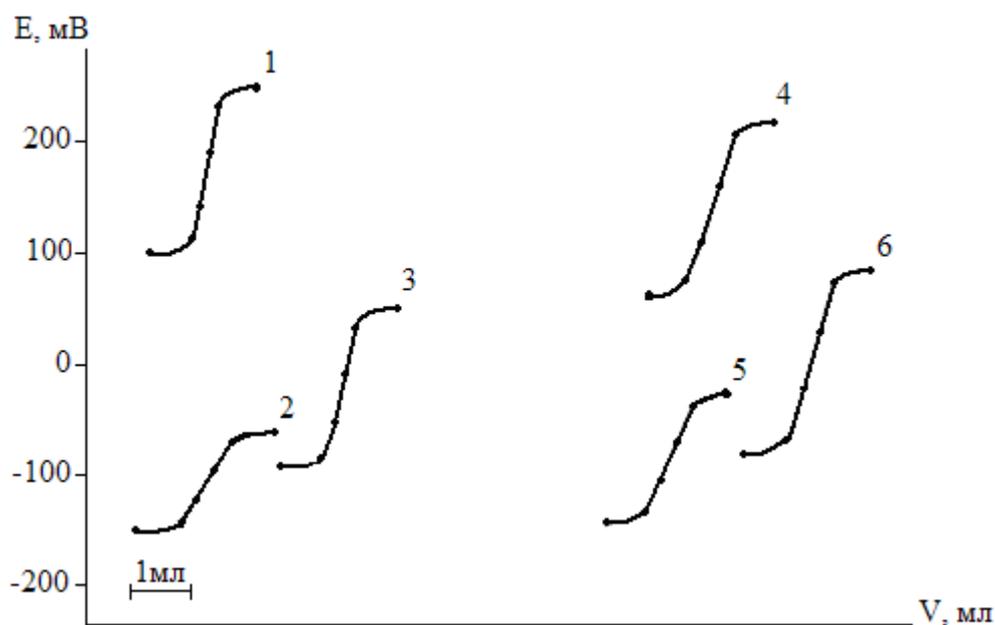


Рис. 6. Кривые потенциметрического титрования циперметрина (1 - 3) и иодосульфурона (4 - 6) с \mathcal{J} -СЭ (1, 4), GaAs- (2, 3, 5, 6) электродами: 2, 5 - до модифицирования; 3, 6 - после модифицирования.

Правильность разработанной методики потенциметрическим методом сравнивали с хроматографической методикой по МУК 4.1.1388-03 (иодосульфурон), МУ 2473-81 (циперметрин), используемые для определения пестицидов. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 5.

Таблица 5

Потенциметрическое и хроматографическое определение действующего вещества в циперметрине и иодосульфуроне ($n = 4$; $P = 0,95$)

Анализируемый пестицид	Найдено, мг/л			
	Потенциметрически		Хроматографически	
	$\bar{C} \pm \delta$	S_r	$\bar{C} \pm \delta$	S_r
Циперметрин	$25,2 \pm 0,3$	0,01	$25,1 \pm 0,1$	0,003
Иодосульфурон	$32,1 \pm 0,4$	0,01	$32,2 \pm 0,1$	0,002

Проверка по t – и F – критериям показала отсутствие систематической погрешности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемая методика позволяет определять действующие вещества в циперметрине и иодосульфуроне потенциметрическим методом. По сравнению с хроматографическим определением, предлагаемая методика более проста в аппаратном оформлении и более удобна при проведении анализа.

Аргентометрическое определение хлоридов в водах и почвенных вытяжках с использованием модифицированных GaAs-электродов

Результаты, полученные методом прямой потенциометрии и аргентометрического титрования хлоридов с GaAs-электродом позволили провести определение Cl⁻-ионов в почвах Карачаганакского газоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области.

Методика определения. Почву массой 10 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещали в колбу вместимостью 250 мл. К навеске приливали цилиндром 50 мл дистиллированной воды и плотно закрывали колбу резиновой пробкой. Почву с водой перемешивали в течение 5 минут на встряхивателе и оставляли на 5 минут для отстаивания. После подготовки почвенной вытяжки 10 мл аликвотной части помещали в химический стакан. К пробе добавляли 0,5 мл 50 % водно-ацетоновую смесь, устанавливали pH=2,7 раствором HNO₃ (в соответствии с ГОСТом 26425-85) и проводили титрование 0,1 М раствором нитрата серебра.

На рис. 7 представлены кривые потенциометрического титрования почвенных вытяжек Карачаганакского газоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области (пос. Утва, пос. Успеновка) 10⁻¹ М растворами AgNO₃ с немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами.

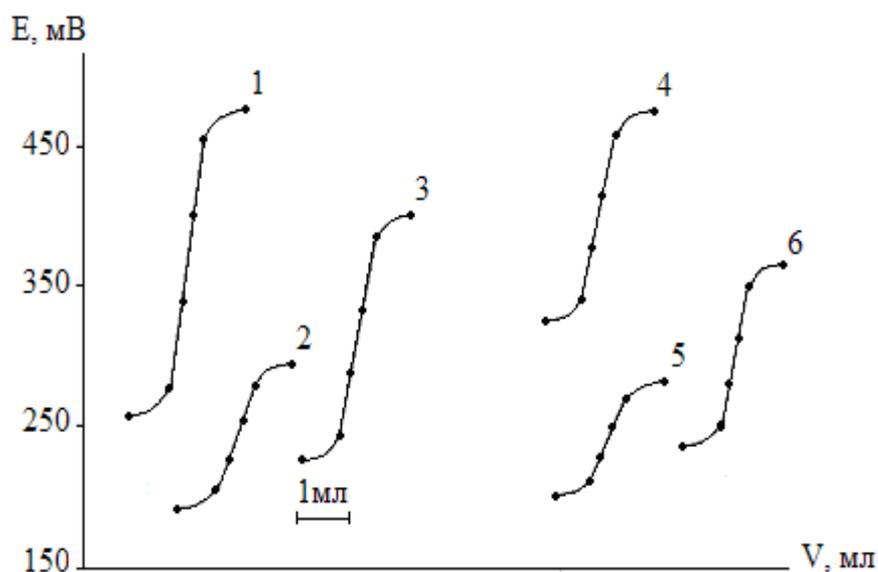


Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования хлорид-ионов в почвах с SiCЭ (1, 4) и GaAs (2, 3, 5, 6) электродами: 2, 5 – до модифицирования; 3, 6 – после модифицирования. Титрант 10⁻¹ М AgNO₃.

С немодифицированными GaAs-электродами получены скачки потенциала, величиной 75 мВ. После модифицирования поверхности электродов кривые титрования приобретают ярко выраженный характер, величина скачка потенциала увеличивается в 2 раза, что позволяет надежнее идентифицировать конечную точку титрования. Для модифицированных электродов из GaAs характерно смещение кривых титрования в область

значений потенциалов, характерных для СlСЭ. В табл. 6 приведены результаты потенциометрического титрования хлоридов в почвах и природных водах с СlСЭ и модифицированными GaAs- электродами.

Таблица 6

Результаты определения хлоридов в почвенных вытяжках (мг/100 г) и природных водах (г/л) с СlСЭ и GaAs-электродами (n = 4; P = 0,95)

Анализируемый объект	Электрод	$\bar{C} \pm \delta$	S_r
Почва (пос. Утва)	GaAs (модиф.)	132,9 ± 1,3	0,01
	СlСЭ	132,9 ± 1,3	0,01
Почва (пос. Успеновка)	GaAs(модиф.)	265,8 ± 3,5	0,01
	СlСЭ	265,8 ± 4,1	0,01
Вода реки Урал	GaAs(модиф.)	106 ± 2	0,01
	СlСЭ	105 ± 3	0,02
Вода реки Чаган	GaAs(модиф.)	102 ± 2	0,02
	СlСЭ	101 ± 3	0,02

Как видно из табл. 6, полученные результаты с классическим СlСЭ и GaAs- электродами характеризуются хорошей сходимостью, что позволяет использовать их в равной степени. Проверка по t – и F – критериям показала отсутствие систематической погрешности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемая методика позволяет определять хлориды потенциометрическим методом с использованием модифицированного полупроводникового электрода на основе арсенида галлия. При титровании с модифицированными GaAs-электродами увеличиваются величины скачков потенциала, что позволяет более точно фиксировать конечную точку титрования.

ВЫВОДЫ

1. Созданы электроды на основе арсенида галлия, модифицированные электрохимическим способом с использованием растворов сульфида натрия, галогенидов калия и нитрата серебра, меди, свинца и кадмия. Определены оптимальные условия модифицирования поверхности GaAs-электродов: время обработки поверхности мембран составило 5 мин., при концентрации раствора-модификатора 0,1 М.
2. Исследованы электроаналитические характеристики модифицированных GaAs-электродов в растворах нитратов серебра, меди, свинца, кадмия. Установлено, что после обработки поверхности электрода электрохимическим способом улучшаются электроаналитические характеристики: увеличивается

крутизна электродной функции, снижается предел обнаружения, уменьшается время отклика.

3. Изучена зависимость потенциалов модифицированных GaAs-электродов от концентрации хлоридов, бромидов, иодидов. Установлено, что улучшение электроаналитических характеристик электродов в результате электрохимического модифицирования поверхности 0,1 М растворами сульфида натрия, галогенидов калия и солей металлов происходит за счет протекания твердофазных реакций на границе полупроводник/раствор электролита, которое приводит к образованию тонкого модифицированного слоя.

4. Показана возможность использования модифицированных полупроводниковых электродов на основе арсенида галлия в качестве индикаторных при осадительном потенциометрическом титровании нитратов серебра, меди, свинца, кадмия и argentометрическом титровании хлоридов, бромидов, иодидов калия. С модифицированными полупроводниковыми электродами получены скачки потенциалов, большие по величине, чем с немодифицированными. Модифицированные GaAs-электроды использованы для определения действующих веществ в пестицидах и хлоридов в почвенных вытяжках и природных водах.

5. Для решения задач эколого-аналитического контроля модифицированные GaAs-электроды использованы для определения хлорид-ионов в почвенных вытяжках и природных водах методом argentометрического титрования. Предлагаемые методики отличаются экспрессностью, точностью, простотой выполнения и внедрены в аналитическую лабораторию ТОО «Аспан» г. Уральска.

6. На основе полученных результатов разработана методика определения действующих веществ в пестицидах, такие как циперметрин и иодосульфурон, содержащих CN^- - и I^- - ионы, методом потенциометрического титрования с модифицированными GaAs-электродами. Разработанная методика внедрена в аналитическую лабораторию ТОО «Орал-Жер» г. Уральска.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Бурахта В.А., Сатаева С.С. Исследование электроаналитических свойств полупроводниковых и металлических электродов с модифицированной поверхностью // Вестник КазНУ. 2010. № 4. С. 115-120.

2. Бурахта В.А., Сатаева С.С. Модифицированные полупроводниковые электроды на основе арсенида галлия в потенциометрическом титровании // Известия Саратовского университета. Новая серия. 2011. Т.11. Серия: Химия, биология, экология. Вып. 1. С. 7-11.

3. Сатаева С.С. Применение титанового электрода для потенциометрического определения меди, цинка и кадмия в пластовых водах // Цветные металлы. 2011. № 3. С. 74-76.

4. Бурахта В.А., Сатаева С.С. Модифицированные сенсоры на основе полупроводниковых и металлических материалов для определения циан- и

иодсодержащих пестицидов при потенциометрическом титровании нитратом серебра // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1318-1321.

5. Бурахта В.А., Сатаева С.С., Алмагамбетова М.Ж. Модифицированные химические сенсоры с твердой поверхностью в потенциометрическом титровании // Тез. докл. Межд. научно-практ. конф. «Наука и качественное образование – залог нового экономического подъема. Уральск. 2010. С. 233-237.

6. Сатаева С.С., Утебалиева Н.З. Электроаналитические характеристики металлических титановых электродов в потенциометрическом анализе. // Тез. докл. VII Всеросс. интерактивной (с межд. участием) конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2010. С. 176-177.

7. Сатаева С.С., Бурахта В.А., Алмагамбетова М.Ж. Использование модифицированных металлических электродов для определения ионов серебра и кадмия в потенциометрическом анализе // Тез. докл. Межд. конф. «Аналитическая химия и экология Центральной Азии и Казахстана». Алматы. 2010. С. 172-173.

8. Бурахта В.А., Сатаева С.С., Утебалиева Н.З. Модифицированные электроды на основе полупроводниковых и металлических материалов в потенциометрическом анализе // Тез. докл. межд. конф. молодых ученых. «Актуальные проблемы электрохимической технологии». Саратов: СГТУ. 2011. С. 240-245.

9. Бурахта В.А., Сатаева С.С. Использование модифицированного GaAs-электрода для потенциометрического определения хлоридов // Тез. докл. VIII Всеросс. интерактивной (с межд. участием) конф. молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2011. С. 174-176.

10. Бурахта В.А., Сатаева С.С. Использование полупроводниковых электродов на основе арсенида галлия в анализе объектов окружающей среды // Межд. научно-практическая конф. «Наука и качественное образование – основа индустриализации и инновационного развития Казахстана». Уральск. 2011. С. 295-300.