

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНАМИ, ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Исследованы поверхностно-чувствительные свойства сенсорных элементов на основе тонких пленок сульфида свинца, допированных галогенами (хлор, бром и йод), к ионам свинца в водных растворах в концентрационных пределах $1.5 \cdot 10^{-8} - 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано влияние галогенов аммония в составе реакционной смеси на структуру и морфологию пленок, а также на их отклик к ионам свинца в модельных растворах. Показана воспроизводимость результатов анализа для нескольких циклов измерения-релаксация датчика, а также оценен дрейф разности потенциалов электродной пары (сенсорный элемент – стандартный хлорсеребряный электрод сравнения) во времени.



Введение

Промышленные стоки, содержащие даже минимальные количества солей меди, цинка, свинца, никеля и других металлов, губительно действуют на биопродукцию природных вод, а также, в конечном итоге, на человека [1].

Для определения количественного и качественного состава загрязнителей в водной среде применяются различные биологические, физико-химические, химические и электрохимические методы. Приоритетными требованиями при выборе метода являются быстрота, высокая точность, дешевизна и простота аппаратного оформления необходимых измерений. Наиболее востребованными являются ионселективные электроды, отвечающие требованиям, предъявляемым к экспресс-анализу, и находящие все большее применение в аналитической практике [2]. Коммерческие ионселективные электроды

И.В. Зарубин*, аспирант химико-технологического факультета, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Л.Н. Маскаева, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

для ионов свинца имеют предел обнаружения до 10^{-6} моль/л [3].

Особый интерес к экспресс-определению ионов тяжелых металлов представляют тонкопленочные сенсорные элементы, материалом чувствительных элементов которых являются сульфиды и селениды металлов [2]. Учитывая малую толщину слоев, они характеризуются высокой чувствительностью параметров к поверхностным процессам. Принцип их работы основан на изменении проводимости, потенциала, заряда или емкости в результате взаимодействия чувствительного элемента с определяемым компонентом. Как правило, электрохимической реакции при этом не протекает.

Одним из наиболее перспективных методов получения халькогенидных тонких пленок является химическое осаждение из водных

* Адрес для корреспонденции: ivan-carevich85@mail.ru

сред. Метод универсален, прост в исполнении, позволяет получать высокую однородность наносимых пленок. В процессе химического синтеза возможно легирование слоя различными добавками [4].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения сенсорных элементов на основе пленок сульфида свинца, допированных галогенами, для определения содержания ионов свинца в водных средах.

Материалы и методы исследования

Объектами исследований являлись тонкие пленки сульфида свинца, допированные галогенами, полученные из цитратно-аммиачной системы, и сенсорные элементы на их основе. Для синтеза пленок сульфида свинца использовались следующие химические реактивы: ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ (хч); цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5 H_2O$ (хч); водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (чда); тиомочевина CSN_2H_4 (хч); хлорид, бромид и йодид аммония (NH_4Cl (хч), NH_4I (хч), NH_4Br (хч)). В качестве материала подложек для осаждения пленок использовался ситалл марки СТ-50-1.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора был строго фиксирован. Необходимость этого вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов является гетерогенным и скорость его зависит от начальных условий образования новой фазы. Вначале в реактор вносят расчетный объем соли свинца, затем при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем цитрата натрия. Далее добавляют растворы аммиака, галогенидов аммония и тиомочевины.

Синтез пленок осуществлялся в реакторах из молибденового стекла объемом 60 мл. После приготовления реакционной смеси в нее сразу же погружали подложку, закрепленную во фторопластовое приспособление. Подложку в реактор устанавливали рабочей поверхностью вниз под углом 15-20°, реактор плотно закрывали и ставили в термостат.

Таблица 1

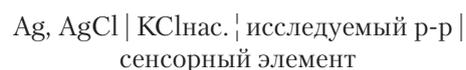
Концентрация модельных растворов соли свинца

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
$[Pb(CH_3COO)_2]$, моль/л	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$-\lg C_{Pb^{2+}} (pC_{Pb^{2+}})$	7,8	6,8	5,8	4,8	3,8	2,8	1,8

В.Ф. Марков,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Н.В. Замаева,
аспирант химико-технологического факультета, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Осаждение проводили при температуре 80 °С с точностью поддержания температуры $\pm 0,01$ °С. Время осаждения пленок составляло 90 мин. На основе пленок были изготовлены экспериментальные сенсорные элементы с размером 4×12 мм. На элементе формировался омический контакт с помощью электрохимически нанесенного никеля, к которому припаивали медный проводник. Место спая и граница между пленкой и никелем были изолированы слоем парафина. Модельные растворы соли свинца были приготовлены методом последовательного разбавления исходного 0,1 М раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Концентрация свинца в модельных растворах находилась в диапазоне от $1,5 \cdot 10^{-8}$ до $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (табл. 1). В качестве отклика сенсорных элементов к ионам свинца измерялось значение разности потенциалов между ним и электродом сравнения, в качестве которого служил стандартный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ. Значение разности потенциалов электродной пары измерялось универсальным мультиметром В7-62. Измерения проводили в электрохимической ячейке вида:



Непосредственно перед проведением измерений сенсорные элементы выдерживались в дистиллированной воде в течение 30 мин при температуре окружающей среды. Разность потенциалов между сенсорным элементом и электродом сравнения измерялась через определенные промежутки времени до установления постоянного значения с точностью ± 1 мВ.

Результаты и их обсуждение

Для изготовления сенсорных элементов использовались пленки сульфида свинца, полученные из реакционных смесей с различным содержанием хлорида, бромиды или йодида аммония. Как показали рентгеновские исследования и элементный анализ полученных пленок, все они имеют кубичес-

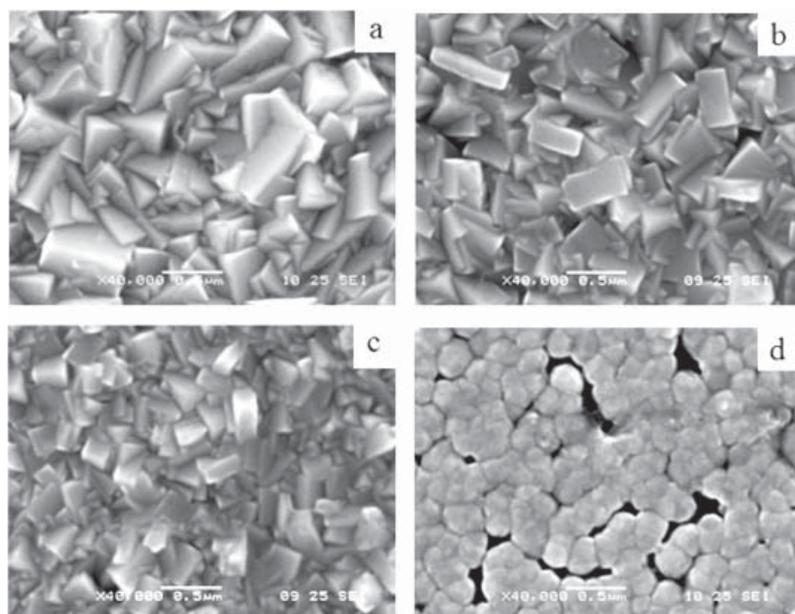


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, полученных без добавок в реакционную смесь NH₄G (а), в присутствии 0,2 моль/л NH₄Cl (b), NH₄Br (с), NH₄I (d).

кую структуры типа В1 и содержат в своем составе от 0,2 до 2,7 ат. % галогенид-ионов. Толщины пленок в зависимости от условий синтеза составляет 300–700 нм. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения пленок сульфида свинца из цитратно-аммиачной системы, полученных в отсутствие добавок аммонийных солей (а) и с введением в раствор хлорида (b), бромид (с) и йодида (d) аммония. Эти добавки, как видно, оказывают существенное влияние на архитектуру пленок и размеры формирующих их кристаллитов. Общей тенденцией

Таблица 2

Типы сенсорных элементов на основе пленок PbS, осажденных в присутствии различных легирующих добавок, и разность величин отклика к ионам свинца между максимальной и минимальной концентрацией в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Обозначение сенсорных элементов	Вид и количество добавки, введенной в реакционную смесь при синтезе пленки	Разность величин отклика сенсорного элемента между максимальной и минимальной концентрацией в диапазоне $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л [Pb ²⁺], мВ
Д 11 – 1/1 (контр.)	–	63
Д 11 – 2/3 (Cl)	0,05 М NH ₄ Cl	21
Д 11 – 3/1 (Cl)	0,1 М NH ₄ Cl	53
Д 11 – 4/2 (Cl)	0,2 М NH ₄ Cl	41
Д 11 – 5/1 (Br)	0,05 М NH ₄ Br	32
Д 11 – 6/2 (Br)	0,1 М NH ₄ Br	100
Д 11 – 7/2 (Br)	0,2 М NH ₄ Br	77
Д 11 – 8/3 (I)	0,05 М NH ₄ I	92
Д 11 – 9/3 (I)	0,1 М NH ₄ I	97
Д 11 – 10/1 (I)	0,2 М NH ₄ I	116

при этом является уменьшение от NH₄Cl к NH₄I размеров микрокристаллов с постепенным изменением их формы – от выраженного кубического габитуса для NH₄Cl до зернисто-шарообразной формы для NH₄I. Средний размер кристаллитов по результатам электронно-микроскопических исследований изменяется от 260 нм для пленок, осажденных из растворов, не содержащих галогенидных солей, до 170, 120, 40 нм для слоев, полученных в присутствии, соответственно, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I.

На первом этапе исследований проводились оценочные опыты по выявлению сенсоров с максимальным откликом во всем концентрационном ряду модельных растворов, содержащих соль свинца. Основные типы сенсорных элементов, изготовленных на основе пленок, осажденных в присутствии различных добавок соли аммония, и их отклик представлены в табл. 2.

Из анализа данных, приведенных в табл. 2, следует, что вид и количество добавки поразному влияет на разность величин отклика сенсорного элемента. Например, при добавках хлорида и бромид аммония в реакционную смесь при синтезе пленки максимальное значение величины разности отклика достигалось при [NH₄Cl]([NH₄Br]) = 0,1 М. При допировании йодом максимальный отклик соответствовал добавке [NH₄I] = 0,2 М. Для дальнейших исследований наряду с контрольным сенсорным элементом Д 11 – 1/1 были отобраны Д 11 – 3/1 (Cl), Д 11 – 6/2 (Br), Д 11 – 10/1 (I).

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости отклика выбранных сенсорных элементов.

Из рис. 2 видно, что разность потенциалов датчиков, изготовленных из пленки сульфида свинца (а) и из пленки, допированной хлоридом аммония (b), снижается с уменьшением концентрации определяемого иона.

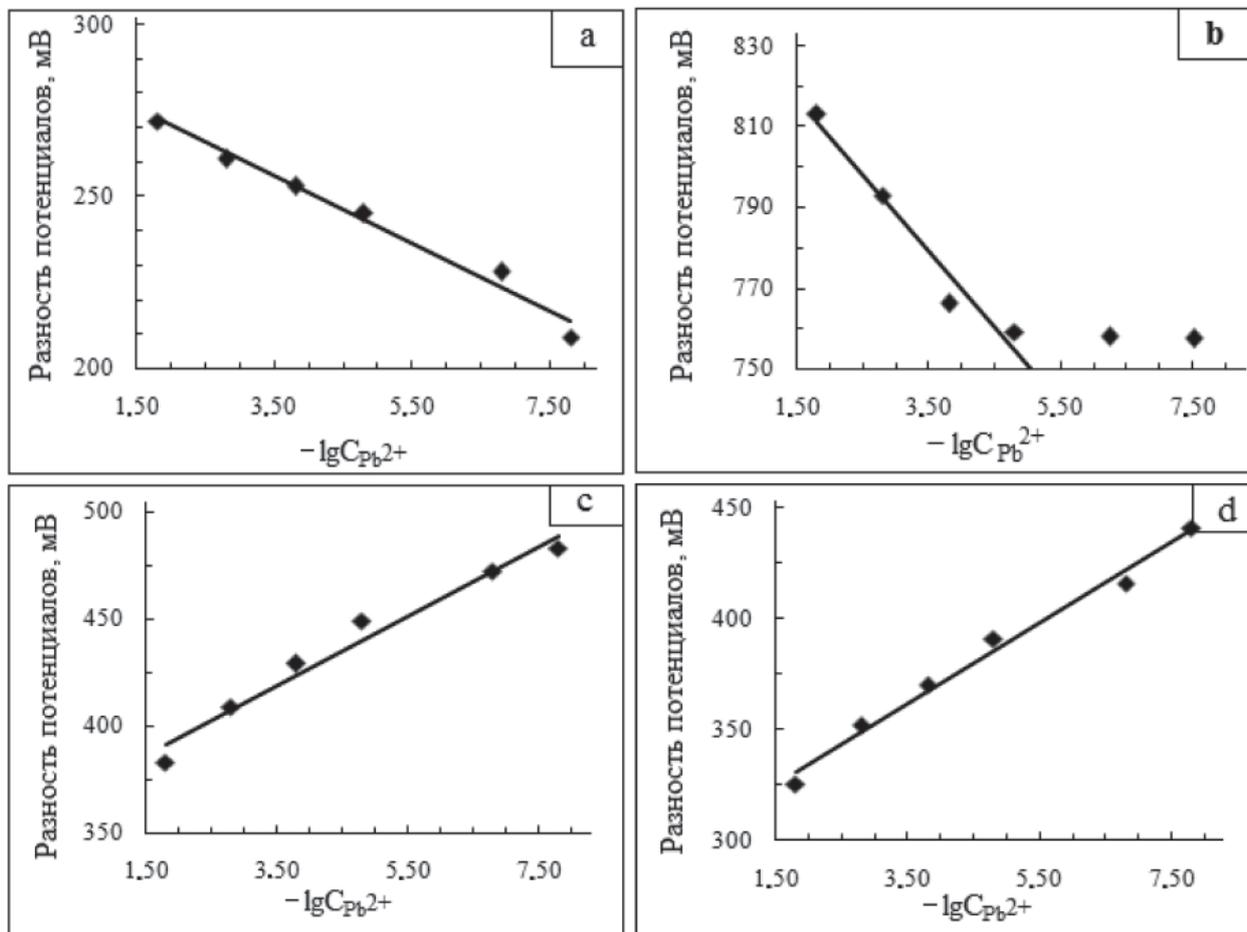


Рис. 2. Концентрационные зависимости отклика сенсорных элементов на основе пленок PbS, допированных галогенами: а – Д 11 – 1/1 (контрол. опыт); б – Д 11 – 3/1 (Cl); с – Д 11 – 6/2 (Br); д – Д 11 – 10/1 (I).

И наоборот, разность потенциалов сенсорных элементов из пленок, допированных бромидом аммония (с) и йодидом аммония (д), растет с увеличением концентрации иона свинца. Это, по-видимому, обусловлено различным знаком заряда поверхности сенсорного элемента. Датчик, полученный из

пленки с добавкой хлорида аммония (б) имеет отклик только в пределе концентраций от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л Pb^{2+} . Также очевидно, что датчики Д 11 – 6/2 (Br) и Д 11 – 10/1 (I) имеют наибольший отклик во всем концентрационном ряду модельных растворов. Чувствительность для представленных сенсорных элементов (угловой коэффициент электродных функций) равна: Д 11 – 1/1 (контр.) – 8 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 3/1 (Cl) – 27 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 6/2 (Br) – 20 мВ/рPb²⁺; Д 11 – 10/1 (I) – 23 мВ/рPb²⁺.





Следующим этапом работы было исследование воспроизводимости результатов и оценка дрейфа потенциала сенсорного элемента во времени. Для определения воспроизводимости был выбран датчик, полученный из пленки сульфида свинца, допированной бромидом аммония. Было проведено три цикла. Цикл заключался в измерении разности потенциалов во всем концентрационном ряду модельных растворов. После каждого цикла датчик помещали в дистиллированную воду на 30 мин, затем сушили при комнатной температуре до полного удаления влаги с чувствительной поверхности и снова проводили измерения. Начальные значения разности потенциала во всех трех циклах отличаются, но характер кривизны графиков аналогичен (рис. 3).

Исследуемые датчики обладали малым временем установления потенциала и минимальным дрейфом электродных потенциалов во времени (рис. 4). Статистическая обработка результатов измерений показала, что дрейф потенциала в течение нескольких суток не превышает ± 3 мВ.

Ионную чувствительность сенсоров на основе сульфида свинца можно объяснить с использованием следующей модели. При нахождении сенсорного элемента в дистиллированной воде некоторая часть ионов Pb^{2+} переходит из твердой фазы в раствор и концентрируется на границе раздела фаз «полупроводник-раствор», вследствие чего поверхность накапливает отрицательный заряд, сформированный избыточным количеством ионов S^{2-} . При помещении сенсорного элемента в модельный раствор этот отрицательный заряд частично будет компенсироваться ионами свинца и другими катионами из раствора, например ионами K^+ , что неизбежно приведет к изменению потенциала. На рис. 5 приведена упрощенная модель граничной поверхности электрода. а) в дистиллированной воде; б) в модельном растворе.

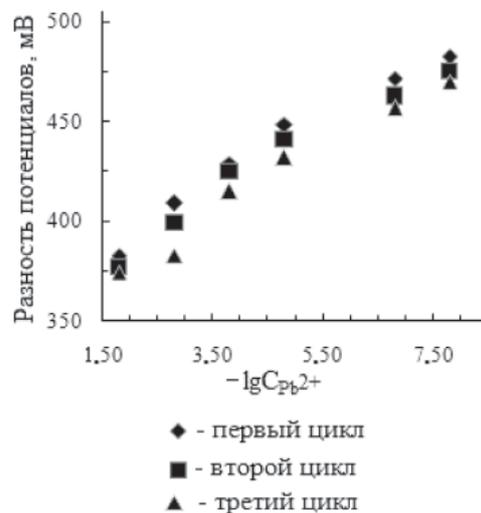


Рис. 3. Изменение разности потенциалов электродной пары от концентрации ионов свинца в трех циклах измерений.

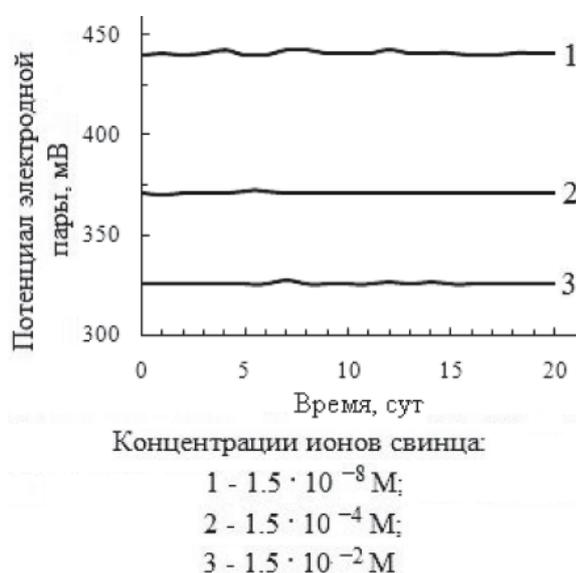


Рис. 4. Зависимость разности потенциалов электродной пары от времени выдержки в растворах соли свинца.

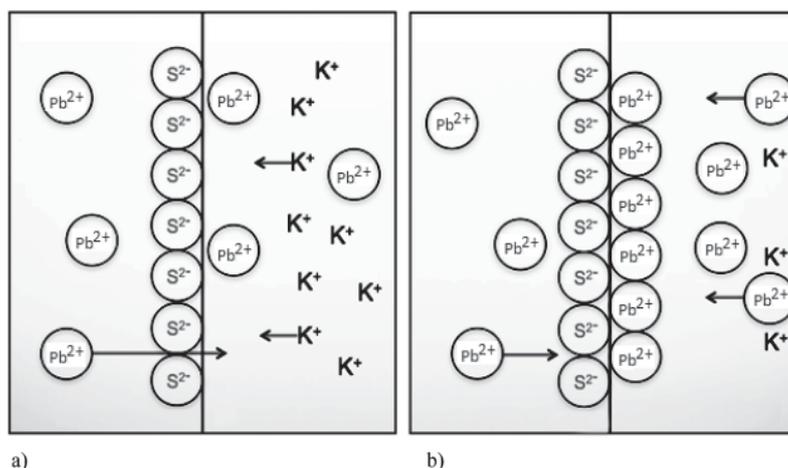


Рис. 5. Модель граничной поверхности электрода. а) в дистиллированной воде; б) в модельном растворе.

Заключение

Проведены исследования сенсорных свойств гидрохимически осажденных пленок сульфида свинца к ионам Pb^{2+} , полученных с использованием сенсibiliзирующих добавок галогенидов аммония.

Установлено, что наиболее чувствительными к ионам свинца в растворе являются пленки PbS , полученные из реакционной смеси, допированной иодидом аммония.

Показано влияние размера микрокристаллитов (удельной поверхности) на отклик датчиков, полученных из пленок с добавками галогенидов аммония.

Исследованы воспроизводимость и дрейф разности потенциала электродной пары.

Показано, что исследованные сенсорные элементы на основе PbS могут быть перспективны для определения ионов свинца в водных растворах с пределом обнаружения до 10^{-8} моль/л.

Ключевые слова:

тонкие пленки,
сульфид свинца,
галогены,
ион-селективные
электроды,
количественный
анализ

Литература

1. Коронкевич Н.И. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / Под ред. Коронкевич Н.И., Зайцева И.С. М.: Наука, 2003. 367 с.
2. Айвазов А.А. Современное состояние и перспективы развития толстопленочных датчиков / А.А. Айвазов, В.И. Тимошенко, А.С. Кузин // Зарубежная электронная техника. 1991. № 7. С. 36-47.
3. Цингарелли Р.Д. Твердофазные электроды, селективные к ионам свинца и кадмия / Р.Д. Цингарелли, И.П. Николенко, А.Ф. Радченко, С.П. Чуков // Журнал аналитической химии. 1986. № 3. С. 449-452.
4. Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.



I.V. Zarubin, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, N.V. Zamaraeva

THIN FILMS OF LEAD SULFIDE DOPED WITH HALOGENS TO CONTROL THE CONTENT OF LEAD IONS IN AQUEOUS MEDIA

Surface-sensitive properties of the sensor elements based on thin films of lead sulfide doped with halogens (chlorine, bromine and iodine) to lead ions in aqueous solutions in the concentration range $1.5 \cdot 10^{-8} - 1.5 \cdot 10^{-2}$ mol / l have been investigated. The influence of

ammonium halogens in reaction mixture, structure and morphology of the films well as their response to the ions of lead were investigated. Reproducibility of the results were shown for several cycles for relaxation probe, as well as for the estimated drift of the electrode

potential difference of the pair (sensing element - a standard silver chloride electrode).

Key words: thin films, lead sulfide, halogens, ion-selective electrodes, quantitative analysis