КУЛОНОМЕТРИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ: ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Абдуллин И. Ф.

Казанский государственный университет

Успехи в различных областях химии и развития новых технологий, а также практические задачи экологического и биохимического контроля определяют тенденции развития кулонометрии в анализе органических соединений. Большое внимание в гальваностатической кулонометрии по-прежнему уделяют поиску условий генерации новых кулонометрических титрантов, в которых роль мешающих компонентов сведена к минимуму, а также созданию условий количественного протекания реакции титранта с определяемым веществом. При этом используют самые разнообразные электродные материалы, неводные и смешанные растворители, новые конструкции электрохимических ячеек.

Развитие методов кулонометрии для элементного органического анализа в целом связано с созданием новых или совершенствованием известных приборов и установок, для которых ранее были разработаны методики, имеющие необходимые метрологические характеристики. Что касается функционального органического кулонометрического анализа дальнейшее его продвижение предусматривает создание и совершенствование способов определения индивидуальных органических соединений. При этом высокий интерес проявляют к анализу пищевых продуктов, фармацевтических и биологических препаратов, объектов окружающей среды на содержание того или иного компонента, причем остается проблема достижения высоких метрологических характеристик определения.

Следует особо отметить, что в последние годы кроме того проявился интерес к определению суммарного содержания ряда веществ с определенными свойствами, что позволяет оперативно контролировать интегральное содержание "полезных" или "вредных" компонентов. В этих работах внимание уделяют суммарной оценке содержания органических соединений в водах, окислителей или восстановителей в органических растворителях, биоантиоксидантов в натуральных пищевых продуктах. Сохранился интерес к исследованию методов кулонометрического определения влажности органических соединений, так, разрабатываются различные варианты классического метода определения воды по Фишеру.

Развитие методов потенциостатической кулонометрии в ближайшем будущем видится в применении химически модифицированных электродов, что позволит повысить селективность, понизить шумы в кулонометрических определениях. Для этого есть необходимые условия. Это - огромный на сегодняшний день банк данных по вольтамперометрии органических соединений.

В последние годы в кулонометрии, в отличие от чисто классической, появились новые разновидности. Это кулонометрия без внешнего

источника напряжения, экспресс-кулонометрия периодического типа с использованием пористых электродов, кулонометрическое проточно-инжекционное титрование на губчатых пористых электродах, кулонометрическое титрование на микроэлектродах, кулонометрия с использованием неизолированных электродов.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, г. Казань

Сорбиновую кислоту с успехом используют в пищевой промышленности в качестве консервирующего средства, предотвращающего микробиальную порчу продукта. Сорбиновая кислота предупреждает прогоркание продукта, не придает ему постороннего запаха, вкуса и значительно удлиняет сроки хранения, что определяет широкое ее применение в пищевой промышленности. Известные методы ее определения не отвечают современным требованиям.

Результаты изучения вольтамперометрического поведения сорбиновой кислоты показали, что она не окисляется в щелочных и кислых растворах на платиновом электроде в интервале потенциалов 0 - 2 В.

Исследована возможность кулонометрического определения сорбиновой кислоты с помощью электрогенерированных галогенов и некоторых их соединений.

Хлор и бром генерировали из соответствующих солей в 0.1 М растворе серной кислоты, а гипобромит-ион - из бромида калия в боратном буферном растворе при постоянной силе тока.

Конечную точку титрования сорбиновой кислоты электрогенерированными титрантами фиксировали потенциометрически и амперометрически с двумя поляризованными платиновыми электродами.

Установлено, что сорбиновая кислота быстро и количественно взаимодействует с электрогенерированными бромом и хлором в соотношении 2:5. Реакция сорбиновой кислоты с электрогенерированным гипобромит-ионом протекает неколичественно, а с электрогерированным иодом вообще не идет.

Обсуждена возможная схема взаимодействия сорбиновой кислоты с бромом и хлором. Найдены оптимальные условия определения.

Проведено определение сорбиновой кислоты в майонезе и кондитерских кремах. Образцы готовились в соответствии с ГОСТ 26181-84. Величина S_r не превышает 0.07, что позволяет использовать предлагаемый метод для быстрого и точного определения сорбиновой кислоты в пищевых продуктах для контроля их качества.

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛАМИНА НА ПРОЦЕССЫ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ КАДМИЯ НА РТУТНОМ И ГАЛЛИЕВОМ СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Аккалиева Ш.А., Козыбаев А., Мендалиева Д.К.

КазГУ им. Аль-Фараби, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 95

Исследовано влияние диметиламина (ДМА) на процессы разряда-ионизации кадмия методом циклической вольтамперометрии на ртутном и галлиевом стационарном микроэлектродах (РСЭ, ГСЭ) на фоне 0,5 М NaClO4, при температуре 298К для РСЭ и 302К для ГСЭ, где электроды находятся в жидком состоянии.

Исследования проведены на универсальном полярографе ПУ-1, в классическом и переменнотоковом режимах в трехэлектродной ячейке. РСЭ и ГСЭ получали электролитически. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребрянный электрод, а вспомогательным служил стержень спектрально чистого графита. Концентрация кадмия в растворе $1\cdot10^{-3}$моль/л. Влияние ДМА изучено в области концентраций ПАОВ от $1\cdot10^{-5}$моль/л до $2{,}2\cdot10^{-4}$ моль/л на РСЭ и от $2\cdot10^{-4}$моль/л до $7\cdot10^{-4}$моль/л на ГСЭ.

Установлено, что на РСЭ разряд-ионизация кадмия протекает в одну стадию, а на ГСЭ в две стадии, проявляющееся в образовании двух волн. Введение ДМА в полярографируемый раствор приводит к уменьшению высоты пиков, смещению потенциалов пиков как катодного, так и анодного процессов, увеличению ширины полупиков, свидетельствующих об ингибировании адсорбционной пленкой ДМА процесса разряда-ионизации кадмия как на РСЭ, так и на ГСЭ.

Рассчитанные из переменнотоковых вольтамперограмм константы скорости разряда-ионизации как катодного, так и анодного процессов на РСЭ при повышении концентрации ДМА до $4\cdot10^{-5}$моль/л возрастают, при дальнейшем повышении концентрации ДМА до $1{,}6\cdot10^{-4}$моль/л - понижаются, и при концентрации ДМА до $2{,}2\cdot10^{-4}$моль/л практически не меняются. На ГСЭ при повышении концентрации ДМА до $4\cdot10^{-4}$моль/л константы скорости второй волны как катодного, так и анодного процессов возрастают, с увеличением концентрации ДМА до $5\cdot10^{-4}$моль/л - понижаются. Константы скорости первой волны катодного процесса также изменяются, понижаясь с повышением концентрации ДМА.

Наблюдаемое явление ускорения процессов как на РСЭ, так и на ГСЭ может быть обусловлено образованием на поверхности микроэлектродов поверхностных комплексов, облегчающих процесс как разряда, так и ионизации кадмия.

Процесс торможения является следствием дополнительных затруднений в результате увеличения степени заполнения молекулами адсорбата поверхности микроэлектродов и образования на них плотных

адсорбционных слоев ДМА, которые затрудняют процесс разряда-ионизации кадмия в исследуемых условиях.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что влияние ДМА на процессы разряда-ионизации кадмия на ГСЭ имеет более сложный характер, чем на РСЭ. Но ингибирующее действие ДМА на процессы разряда-ионизации кадмия на РСЭ выражено сильнее, чем на ГСЭ, что, может быть, обусловлено хемасорбцией молекул воды на ГСЭ.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

Анисимова Л.С., Слипченко В.Ф., Акенеев Ю.А.

Томский политехнический университет, г.Томск

В настоящее время для определения остаточных количеств антибиотиков (АБ) применяют в основном микробиологические методы. Недостатком их является сравнительная дороговизна реагентов (культур), длительность проведения анализа (более двух суток), недостаточная чувствительность и точность, что обеспечивает лишь возможность полуколичественного определения АБ. Поэтому, актуальной задачей является разработка экспрессных и чувствительных методик количественного химического анализа АБ в биологических объектах, лекарственных препаратах, в продуктах питания и сырье.

Установлены условия вольтамперометрического (ВА) определения АБ и предложены методики количественного анализа тетрациклина (ТЦ), хлор-, окситетрациклина и левомицетина.

Для определения тетрациклина впервые предложен метод анодной ВА на стеклоуглеродных (СУ) электродах. Исследовано ВА-поведение ТЦ в фосфатных и цитратных растворах. Поверхность электродов предварительно обрабатывалась механически и анодно-катодной поляризацией в фоновом электролите. ВА-кривые снимались на полярографе ПУ-1 и на вольтамперометрических анализаторах РВА-1 (ТПУ) и СТА-1 (ООО «ИТМ», г.Томск). На ВА-кривых снятых до электрохимической обработки (ЭХО) индикаторных электродов наблюдаются две слабо выраженные анодные волны с потенциалом полуволны +0,50 В и +0,80 В. После ЭХО на анодных кривых наблюдается одна четкая волна окисления ТЦ с потенциалом полуволны +0,70 В. Дифференцирование данной волны дает четко выраженный пик, который используется для количественного определения ТЦ на уровне ПДК. Вероятно, ЭХО приводит к изменению характера адсорбции тетрациклинов на поверхности электрода и улучшению обратимости процесса окисления тетрациклинов. Нижняя граница определения ТЦ составляет $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ М, хлор- и окси-тетрациклина – 5.10^{-9} М

Впервые установлены условия количественного химического анализа левомицетина в пищевых продуктах, биологических системах (лимфе, плазме, крови) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с использованием ртутно-пленочного электрода на уровне $2{,}1 \cdot 10^{-9}$ М. Оптимальным фоновым электролитом является 0,1 М раствор сульфата аммония, потенциал пика левомицетина составляет -0,65 В.

Пробоподготовка при анализе пищевых продуктов и биологических объектов на содержание тетрациклина и левомицетина заключается в гидролизе и осаждении белков, центрифугировании, с последующим электрохимическим определением АБ в центрифугате. Время анализа с учетом пробоподготовки не превышает 2 часов. При анализе лекарственных форм (таблетки, капли) достаточно растворить навеску анализируемого объекта в фоновом электролите при строго контролируемой температуре, после чего антибиотики определяются вольтамперометрически. В настоящее время проводится метрологическая аттестация методик КХА тетрациклина в пищевых продуктах и лекарственных препаратах. Методика определения левомицетина в молоке и молочных продуктах аттестована на уровне Госстандарта

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ Pb(II)-Cu(II) И Zn(II)-Cu(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Ануров В.Л., Осипова Е.А., Шкинев В.М.*, Белов Д.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

Методу инверсионной вольтамперометрии традиционно принадлежит важная роль в решении проблемы определения ионов тяжелых металлов в многокомпонентных природных и промышленных объектах. Повышению эффективности метода способствует комбинирование его с предварительным мембранным концентрированием ионов металлов с использованием водорастворимых комплексообразующих полимерных реагентов. При этом возможно применение как групповых (например, полиэтиленимина), так и более селективных реагентов, одним из которых является поли-N-винилпирролидон (ПВП), позволяюший осуществлять селективное концентрирование ионов Cu(II) и Pb(II) и их отделение от ионов других тяжелых и переходных металлов. Методами циклической и инверсионной вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение системы Pb(II)-Cu(II) на пастовом электроде в водных растворах ПВП. Установлено незначительное влияние полимера при концентрациях 1-2% на природу токов электрокисления, обратимость процессов разряда-ионизации и величину аналитических сигналов Cu(II) и Pb(II). Оптимизированы условия проведения анализа: фон - 0,7-1,0 моль/л KCl с pH 3,0 (Pb(II)) и pH 1,5 (Cu(II)), $E_{нак}$=-1,2 В, $t_{нак}$=110 с, скорость

развертки потенциала 0,5 В/с; пределы обнаружения составляют $2,7*10^{-7}$ моль/л Pb(II) и $9,2*10^{-7}$ моль/л Cu(II). Показано, что ПВП уменьшает межметаллические взаимодействия компонентов системы Pb(II)-Cu(II) на стадии формирования электроконцентрата на поверхности пастового электрода, в результате чего становится возможным определение Pb(II) в присутствии значительно большего избыточного количества Cu(II), чем в отсутствие полимера. Известно, что наличие Cu(II) отрицательно влияет и на аналитический сигнал Zn(II) из-за сильного взаимодействия компонентов системы Zn(II)-Cu(II) на поверхности твердого электрода. Поскольку комплексы ПВП с ионами Cu(II) и Zn(II), очевидно, обладают разной устойчивостью, изучена возможность использования ПВП для повышения селективности инверсионно-вольтамперометрического определения Zn(II) в присутствии Cu(II). Выбраны условия получения аналитического сигнала Zn(II) в системе Zn(II)-Cu(II) на пастовом электроде в 1% растворе ПВП: при рассмотрении KCl, KBr и KSCN в качестве фоновых электролитов предпочтение отдано 1-2 моль/л KCl с pH 4,0, $E_{нак}$=-1,45 В, $t_{нак}$=110 с, скорость развертки потенциала 0,5 В/с. Установлено заметное уменьшение взаимодействий компонентов системы Zn(II)-Cu(II) в электроосажденной металлической фазе на поверхности пастового электрода в растворе ПВП и показана возможность десятикратного увеличения селективности определения Zn(II) в присутствии Cu(II) в этих условиях. Сделан вывод о перспективности применения ПВП для решения проблемы вольтамперометрического анализа многокомпонентных систем, содержащих Cu(II), с использованием твердых электродов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА И НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Бабич Л.В., Ковалева С.В., Храмцова Н.А., Гладышев В.П.

Томский государственный педагогический университет

Образование амальгам ониевых ионов открывает возможность применения методов вольтамперометрии с ртутными индикаторными электродами для определения ониевых ионов и соответствующих им оснований в водной среде или газах (после предварительного поглощения водными растворами кислот). Установлено, что ионы гидразиния и н-диметилгидразиния могут быть накоплены на ртутном капельном электроде и ртутном пленочном электроде. Исследование анодного поведения амальгам азотсодержащих ониевых ионов было выполнено комплексом электрохимических методов: циклической импульсной вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50-1), полярографии (полярограф ПУ-1) и инверсионной вольтамперометрии (вольтамперометрический анализатор «ВОЛАН»). Показано, что на анодных кривых азотсодержащих ониевых ионов наблюдаются пики тока, обусловленные окислением амальгам гидразина и

н-диметилгидразина, высота которых зависит от концентрации катионов псевдометаллов и ионов водорода в анализируемом растворе и условий предэлектролиза (потенциал накопления, время накопления). Эти результаты положены в основу методик определения гидразина и н-диметилгидразина в природных и промышленных водах, воздухе, в электролитах и стоках химических производств. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М хлориды калия или натрия (ос.ч.). Калибровочные кривые строят в пределах одного порядка с использованием хлоридов определяемых катионов. Методики позволяют определять азотсодержащие основания и ониевые ионы в концентрациях 10^{-5}-$2\cdot10^{-7}$ М/л с использованием пленочных ртутных микроэлектродов и 10^{-2}-10^{-4} М/л с применением стационарного ртутного электрода поверхностью 0.1-1.0 см^2. Время, затрачиваемое на определение гидразина и н-диметилгидразина в растворах составляет 5-10 мин. (при трехкратной съемке вольтамперных кривых). Для определения минимальных количеств ониевых ионов в растворе целесообразнее использовать метод ИВА с применением ртутного пленочного электрода. При содержании гидразина или н-диметилгидразина на уровне 10^{-3}-10^{-5} М/л целесообразно применять метод переменнотоковой полярографии.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ДНК

Бабкина С.С., Улахович Н.А., Зявкина Ю.И.

Казанский государственный университет

Определение нуклеиновых кислот и их эффекторов – одна из наиболее актуальных и сложных задач современной химии, поскольку требует объединения возможностей чувствительных методов детекции и использования высокой специфичности биологических процессов, достижений биохимии и химии координационных соединений. Разработка высокочувствительных электрохимических биосенсоров (БС) на основе нуклеиновых кислот позволяет не только значительно повысит селективность определений, но и уменьшит количество дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), необходимое для анализа. Разработанный нами амперометрический БС на основе денатурированной ДНК, иммобилизованной на нитроцеллюлозной мембране, и стационарного ртутно-пленочного электрода с серебряной подложкой позволяет определять различные биологически активные вещества, являющиеся эффекторами ДНК, в частности, антитела(АТ) к нуклеиновым кислотам, противоопухолевые препараты на основе комплексов Pt(II) и тяжелые металлы. Изучение комплексообразования ДНК с противоопухолевым препаратом цис-дихлородиамминоплатиной (цис-ДДП) позволило определять его в многокомпонентных биологических средах. На

вольтамперограммах раствора цис-ДДП в присутствии БС наблюдается катодный пик при потенциале

-1.2В, отвечающий каталитическому току выделения водорода (КТВ). Образование в наших условиях каталитически активного комплекса Pt(II) с ДНК происходит, в основном, с N(7) атомами соседних молекул гуанина одной спирали, т.е. имеет место так называемое внутринитевое сшивание. Прямолинейная зависимость КТВ от концентрации Pt(II) позволяет использовать его для определения цис-ДДП в модельных растворах в области концентраций $1{,}0\cdot10^{-5}$- $1.0\cdot10^{-7}$ моль/л и в сыворотке крови ($7{,}0\pm0{,}3\cdot10^{-6}$ моль/л , Sr < 0,02). КТВ при -1.2 В был также использован для определения АТ к ДНК и диагностики аутоиммунных заболеваний. Уменьшение высоты катодного пика в присутствии АТ происходит вследствие экранирования части каталитически активных комплексов ДНК-Pt(II) в результате биоспецифичного взаимодействия АТ с ДНК. Нижний предел обнаружения АТ - 5×10^{-10} моль/л рассчитан по 3s-критерию. Токсичное действие тяжелых металлов на ДНК, приводящее к мутациям, было изучено на примере ионов Cd(II). Уменьшение катодного пика при -0.65 В, соответствующего восстановлению Cd(II) на электроде, обусловлено комплексообразованием Cd(II) с иммобилизованной ДНК. Разработана методика определения содержаний кадмия. Для многократного использования БС разработаны условия его реактивации с помощью комплексона III. Катодный пик при -0,9 В, соответствующий восстановлению комплекса Cd(II)-комплексон(III) использован для определения микроколичеств кадмия в диапазоне концентраций $1{,}0\times10^{-4}$ - $1{,}0\times10^{-7}$ моль/л. Результаты определения кадмия в природных водах были сопоставлены с данными атомно-абсорбционной спектрометрии. Расхождения между средними величинами незначимы и хорошо согласуются по t- и F-критериям. Таким образом, разработанный БС на основе иммобилизованной ДНК может служить новым средством экологического контроля и контроля биосред организма на присутствие различных биологически активных веществ.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭЛЕКТРОТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Бадакшанов Р. М., Халиуллин Ф. А.

Башкирский государственный медицинский университет

Титриметрические методы являются наиболее распространенными методами фармацевтического анализа. Использование различных типов реакций и сред, простота, дешевизна, экспрессность, достаточная точность этих методов вполне пригодны для определения основных компонентов органического и неорганического происхождения в лекарственных препаратах.

Замена индикаторов-реагентов на инструментальные методы индикации конца реакции позволяет повысить чувствительность и объективность титриметрических методов.

Электрохимические методы имеют большие перспективы в анализе лекарственных средств.

Показана возможность применения ряда электротитриметрических методов (кулонометрия, потенциометрия, амперометрия) в фармацевтическом анализе различных классов лекарственных соединений. Электрогенерированные в водных и неводных средах бром и йод использованы для количественного определения ряда сульфаниламидных препаратов, фенолов, ароматических кислот и их производных, ряда производных пиридина (фтивазид, изониазид, никодин). Генерированные ионы металлов из активных электродов (меди (II), серебра (I), ртути (I)) исследованы в качестве титрантов для галидов щелочных металлов и гидрогалогенидов ряда органических оснований (мезатон, изадрин).

Электрогенерированные ионы гидроксония и гидроксида использованы как титранты при определения аминазина, метилтиоурацила, салюзида, фтивазида, амидопирина.

Потенциометрические и амперометрические методы с одним или двумя индикаторными электродами в неводных средах (материал электрода - медь, серебро, платина, ртуть) исследованы при анализе ряда неорганических препаратов (соединения магния, висмута, кальция, цинка, ртути и серебра) с использованием в качестве титрантов ряда новых производных тиетанилксантина и тиетанилбензимидазола по типу реакций комплексообразования с расчетом констант их устойчивости.

В интервале концентраций определяемых веществ 10^{-3}-10^{-5} моль/л. Разработанные методики определения указанных веществ отличаются относительной простотой и доступностью для среднего персонала при наличии аттестованных титровальных установок.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Баринова О.В. **, Кулапина Е.Г. *

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
***Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова*

Разработаны ионоселективные электроды (ИСЭ) для определения физиологически активных аминов (новокаин, лидокаин, папаверин, димедрол) и антибиотиков пенициллинового ряда (бензилпенициллин, оксациллин, ампициллин, карбенициллин).

Изучены основные закономерности функционирования ИСЭ на основе ионных ассоциатов физиологически активных аминов с тетрафенилборатом. Объемные свойства мембран на их основе изучали

методом электропроводности при нулевом токе и в условиях приложенного потенциала. Природа противоиона в составе электродно- активного вещества практически не влияет на величины удельной электропроводности мембран, т.е. катионы лекарственных веществ в фазе мембраны имеют близкие величины подвижностей. Кажущаяся Кдис. ионного ассоциата новокаин- тетрафенилборат в мембранной фазе равна $1{,}6 \cdot 10^{-2}$. В условиях приложенного потенциала ход зависимости сопротивления мембран от времени при смене поляризации свидетельствует об обратимости процессов переноса катионов изучаемых лекарственных веществ через мембрану. Изучено влияние природы лекарственного вещества в составе мембранной фазы и исследуемом растворе на динамику отклика электродов. На основании совокупности полученных данных показано, что исследуемые мембраны относятся к жидким мембранам с диссоциированным ионообменником и их селективность определяется сольватирующей способностью растворителя-пластификатора. Установлен оптимальный состав мембран ИСЭ: пластификатор - дибутилфталат (ДБФ), соотношение ПВХ : ДБФ = 1:3, электродно- активное вещество - ионный ассоциат новокаин-тетрафенилборат, концентрация ЭАВ - 0,01 моль/кг ДБФ.

В качестве электродно-активных веществ ИСЭ для определения антибиотиков исследованы ионные ассоциаты тетрадециламмоний-пенициллин (TDA-BPn), тетрадециламмоний- ампициллин, новокаин-пенициллин, а также прозерин и тетрадециламмоний бромид. Сравнение основных параметров функционирования и транспортных свойств мембран показало, что лучшими эксплуатационными свойствами обладают электроды на основе TDA-BPn. Для ИСЭ с мембранами оптимального состава диапазон определяемых концентраций составил $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ - $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ М для бензилпенициллина, $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ - $1{,}0 \cdot 10^{-1}$ М -для ампициллина, оксациллина, карбенициллина, угловой коэффициент электродной функции 58-63 мВ/pC, рабочая область pH 5,0 - 7,5. Неорганические анионы по влиянию на пенициллиновую функцию электрода располагаются в последовательности: I^-, $NO^{3-} > Br^- > Cl^-$, $HCO^{3-} > H_2PO_4^-$.

Оптимизированы условия подготовки электродов для определения антибиотиков в сыворотке крови и моче. Показана возможность применения разработанных электродов для определения физиологически активных аминов в лекарственных формах, антибиотиков пенициллинового ряда в фармацевтических формах и биологических средах.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Бебешко Г.И., Нестерина Е.М..

Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва

Проблема создания электродноактивных мембран для ИСЭ успешно решается на мировом уровне. Однако в таких многокомпонентных и сложных по составу объектах, какими являются минеральное сырье, продукты его переработки, природные воды, отходы и стоки технологических процессов и другие объекты окружающей среды, невозможно даже с уникальными по селективности электродами проводить непосредственные измерения на фоне всех сопутствующих ионов.

Для количественного переведения определяемых элементов в ионную форму, дающую селективный электродный отклик, и оптимизации условий измерения потенциалов изучены свойства различных ИСЭ, кислотно-основные равновесия в растворе, окислительно-восстановительные реакции, процессы осаждения, сорбции и газовой экстракции.

При определении фтора в минеральном сырье состояние его в растворе осложняется тем, что почти все сопутствующие металлы проявляют высокое сродство ко фтору и в то же время легко гидролизуются.

С помощью термодинамических расчетов преобладания равновесных форм элементов и изучения степени выделения свободного фторид-иона в зависимости от pH в системах $F^- - Me^{n+} - H_2O$ установлено, что в интервале pH 8,5-9,5 при кипячении раствора и использовании в качестве соосадителя хлорида железа (II) удается всю гамму сопутствующих металлов вывести из раствора в легкофильтрующийся осадок. Разработанная методика определения фтора практически не имеет ограничения по составу объектов.

Высокая селективность жидкостного валиномицинового калийселективного электрода предполагает использование его для высокоточных определений при геохронологических исследованиях. Однако при гидролитическом способе переведения калия в раствор происходит невоспроизводимая сорбция калия на осадке гидроксидов. Найдено, что сорбция калия становится несущественной, если при pH 3,8-5,5 в раствор выщелачивания ввести предельную органическую кислоту с константой диссоциации $5 \cdot 10^{-5}$ и прокипятить раствор.

Для определения суммы сульфатной и сульфидной серы с сульфидселективным электродом предварительно эти формы серы переводят в сероводород и поглощают его сильнощелочным раствором. Предложена оригинальная смесь фосфорной кислоты с металлическим титаном и $SnCl_2$, которая при нагревании восстанавливает серу сульфатов и металлы в сульфидах твердого образца минерального сырья.

При определении галогенид-ионов в водах в присутствии мешающих форм серы последние «мягко» окисляют пероксоборатом натрия, не затрагивая йодид-иона. Установлено, что пероксоборатный буферный раствор, получаемый смешиванием гидроксида натрия с избытком борной кислоты и пероксида водорода, при pH 6,5-7,5 и концентрации пероксида водорода 2-3% об.селективно окисляет до 1,5 г/л (1500-кратный избыток) сульфид-иона и до 30 г/л (30000-кратный избыток) сульфит-иона.

Для выделения ионов элементов, образующих легколетучие соединения, перспективно использование газовой экстракции.

Нитрит-ион окисляет йодид-ион, образуя газообразный йод. Установлено, что при определенных соотношениях указанных ионов процесс окисления протекает по механизму сопряженно-последовательных реакций. В результате инициируется дополнительное количество йода, и повышается чувствительность косвенного определения нитрит-иона в водах с йодидселективным электродом.

Показано, что селективное окисление бромид-иона перманганатом с последующей газовой экстракцией брома позволяет определять бромид-оин в водах в присутствии 35000-кратного избытка хлорид-иона.

В плане оптимизации условий измерения аналитического сигнала конкретизированы коэффициенты селективности различных ИСЭ в реальных аналитических системах, оценена возможность аддитивного усиления отклика вблизи предела определения. Н а примере хлоридселективного электрода предложено использование двух последовательно соединенных ячеек.

При анализе рассолов учтено нарушение функции ИСЭ, связанное с влиянием состава рассолов на диффузионный потенциал жидкостного соединения раствора с проточным электродом сравнения.

Разработанные методики определения фтора, калия, серы в минеральном сырье, хлорид-, йодид-, фторид-, бромид-, нитрит-, нитрат-ионов в водах метрологически аттестованны и находят широкое применение.

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЙ РЕЖИМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА И ПЕРСПЕКТИВЫ В АНАЛИЗЕ♦

Бек Р.Ю.,Кирюшов В.Н., Скворцова Л.И., Александрова Т.П., Тарасова В.А.

Институт химии твердого тела и механохимии, г. Новосибирск

Электромиграционный перенос определяемого иона в методе инверсионной вольтамперометрии считается мешающим фактором и обычно подавляется компонентами фонового раствора. В соответствии с теорией, электромиграция увеличивает массоперенос по сравнению с чисто диффузионным в 2-3 раза. О значительно большем эффекте ускорения миграции электрическим полем сообщается в работе 1969 г. [1], где при напряжении -7 В между электродами и токе 15 мА достигнуто ускорение электроосаждения Cu, Pb и Cd в 0,02 М растворе H_2SO_4 на порядок.Нами экспериментально получено ускорение электроосаждения этих и других металлов (Ag, Ni, Bi) в разбавленных растворах слабых кислот (уксусной, борной) в сотни и тысяч раз при напряжениях на электродах от 50 до 1000 В. Величина тока пика растворения металлов, осажденных в этом режиме, прямо пропорциональна величине напряжения и концентрации определяемого иона, а его воспризводимостьсопоставима с воспроизводимостью, наблюдаемой при использовании обычных потенциалов электроосаждения (до -2 В). Экспериментально найденныезакономерности согласуются с выводами теории электромиграционных явлений Ю.В. Харкаца [2] и объясняются эффектом экзальтации массопереноса определяемого катиона.Физический механизм явления экзальтации заключается в том, чтовыделение водорода на катоде из молекул слабой кислоты фонового раствора или воды способствует «освобождению» анионов, заряд которых должен быть скомпенсированподводом катионов из объема раствора. В результате этого наблюдается резкое ускорение их восстановления на катоде и замедление («депрессия») подвода анионных форм. Расчеты показали, что скорость массопереноса катионов с участием экзальтации возрастает пропорционально большому току выделения водорода. Экспериментально найдено, что за счет использования эффекта экзальтации предел обнаружения ионов, например, серебра может быть понижен до 10^{-12} М. Благодаря эффекту депрессии анионов достигнуто селективное электроосаждение катионов Cr(III) в присутствии тысячекратного избытка анионнойформы Cr(VI). Метод ИВА с накоплением при высоких напряжениях между электродами перспективен в анализе следовых количеств ионов металлов, в скоростном вольтамперометрическом титровании микроколичеств металлов трилоном Б, в повышении избирательности электроосаждения некоторых металлов.

Литература:

1. Ladanyi E., Radulescu U.-D.N., Gavan M.// J. Electroanal. Chem. 1970. V.24. P.91.
2. Харкац Ю.И. Миграционные токи в электрохимической кинетике. Итоги науки и техники. Электрохимия. Т.38. М.: ВИНИТИ, 1991. 142 с.

♦Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ N97-03-33523а.

ПРОБЛЕМА ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНОФОРА-МАРКЁРА В БИОМЕДИЦИНСКОМ И ИММУНОЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ (ИЭХЛА)

Белаш Е.М., Рожицкий Н.Н.

Харьковский государственный технический университет радиоэлектроники, УКРАИНА

В современной иммунологии широко используют методы иммунохимического анализа (ИХА), основанные на применении меченых биополимеров (антигенов, гаптенов, нуклеиновых кислот, олигонуклеотидов, антител, иммуноглобулинов) различными маркерами - ферментами, радиоизотопами, фото-, хемилюминофорами и др., которые должны изменять в возможно меньшей степени структуру и специфичность таких макромолекул Серологические реакции с использованием сывороток, содержащих меченые антитела (иногда - антигены), сообщают иммуноглобулинам характерные для данного метода и маркера свойства, что позволяет идентифицировать *in vitro* антигены разного происхождения, изучать специфические взаимодействия антиген-антитело и т.п. Эти реакции - стандартные приёмы экспресс-диагностики различных вирусных и бактериальных инфекций, они применяются в медицинской практике в вирусологии, эндокринологии, аллергологии, токсикологии, бактериологии и т.д. Среди существующих методов ИХА достаточно распространен гетерогенный твердофазный иммуноферментный (ИФА), например, ELISA, основанный на детектировании иммунного комплекса антиген-антитело (или сэндвичевого тройного комплекса антитело-антиген-антитело, когда оба антитела - с меткой и без неё - соединяются с различными эпитопами данного антигена). В качестве твердой фазы применяют полистироловые планшеты, а маркера - различные иммобилизированные на ней ферменты (пирофосфатаза, щелочная фосфатаза, пероксидаза, галактозидаза), способные разлагать хромогенный субстрат, например, orto-фенилендиамин, с образованием окрашенных продуктов, обычно детектируемых спектрофотометрически. Для твердофазного ИФА актуально повышение чувствительности, специфичности, воспроизводимости и сокращение времени анализа, которое может составлять несколько суток. В радиоиммунологическом анализе (РИА) с радиоизотопными маркерами, например, P^{32}, J^{125}, анализ проводят в разных модификациях - прямом с образованием иммунного комплекса антитело-маркированный антиген и сэндвичевом либо конкурентном, когда

специфические к данному антителу (сорбированному на твердом носителе) немаркированные и маркированные антигены, добавляясь последовательно, связываются с различными паратопами антитела, конкурируя между собой, чем уменьшается расход меченых антигенов. Недостатки РИА - малостабильные маркеры, необходимость работы с радиоактивными веществами, наличия радиометрической аппаратуры и др. Весьма широко используют и метод флуоресцентной метки антител (прямые и непрямые - конкурирующие - реакции иммунофлуоресценции Кунса), где маркером служит люминофор флуоресцеинизотиоционат. Подобные маркеры, число которых довольно значительно (акридиновый оранжевый, дансилхлорид, изотиоционатпроизводные *trans*-стильбена, замещенные ксантеновых красителей, флуоресцеина, пирена, акридина, акрихина) с успехом применяют и в биофизической химии при изучении химической структуры биомакромолекул, в частности, их конформаций. Общие требования к таким маркерам, используемым в медицинской диагностике, люминесцентной цитохимии и др. смежных областях - высокий квантовый выход флуоресценции, специфичность связывания с белковыми молекулами без нарушения реакционной способности последних, ряд иных. К наиболее серьезным недостаткам, ограничивающих применения флуорофоров-маркеров, относятся необходимость отстраивания флуоресценции маркера от автофлуоресценции клеток в сине-голубой области спектра. Это существенно повышает предел обнаружения данного метода анализа за счет увеличения интенсивности сигнала помехи, сужает номенклатуру маркеров. Методы ИХА обладают рядом иных существенных ограничений - недостаточными чувствительностью, специфичностью и динамическим диапазоном определений, высокими трудозатратами, стоимостью и пр. Отсюда актуальна разработка достаточно точных и универсальных физико-химических методов биомедицинских исследований, анализа биожидкостей и ИХА, таких, как электрохемилюминесцентный (ЭХЛ) анализ, успешно применяемый для определения элементов и соединений. ЭХЛ-метод (ИЭХЛА), при использовании в ИХА по общим для методов твердотельного ИФА, РИА и иммунофлуоресценции протоколам, позволяет существенно упростить процедуру анализа с одновременным улучшением метрологических характеристик, что делает его весьма привлекательным альтернативным методом. Однако широкому применению ИЭХЛА препятствует отсутствие разработанных основ создания соответствующих маркеров, требований к их физико-химическим, прежде всего, электрохимическим и ЭХЛ-свойствам, отработки экспериментальных приёмов связывания маркеров с образованием прочных комплексов с протеинами, гаптенами, нуклеиновыми кислотами. Существенны проблемы, обусловленные недостаточно развитой методической и аппаратурной базой. В работе рассмотрены основы применения ЭХЛ-маркеров для биомедицинских исследований и ИЭХЛА-диагностики. Впервые сформулированы основные свойства электрохемилюминофора-маркера. 1. Электрохемилюминофор - (металло)органическое соединение - должен эффективно трансформировать

электрическую энергию электролиза в свет с достаточно высоким коэффициентом преобразования. 2. Молекула электрохемилюминофора должна электрохимически окисляться и/или восстанавливаться как в (квази)свободном сольватированном, так и в связанном с биополимером состояниях, образуя в электродных реакциях ион-радикалы, способные рекомбинировать с выходом эмиттеров. 3. Существенна роль времени жизни электрогенерированных ионов - как у стабильных, так и у лабильных ион-радикалов, по разным причинам, имеется мало шансов на участие в "световой" радикальных рекомбинациях. 4. Люминофор должен обладать высоким квантовым выходом флуоресценции в данном растворителе, служащим верхним пределом для эффективности процесса ЭХЛ. Указанные условия, к которым следует добавить растворимость люминофора (в биожидкости), его стабильность (т.е. возможность многократного использования в процессе проведения анализа), способность связывания с биополимерами путем Ван-дер-Ваальсовых, ковалентных взаимодействий, а также интеркаляции, в сумме являются необходимыми и достаточными для возникновения ЭХЛ в растворе и использования соединения в качестве маркера. Отмеченные факторы определяются структурой и электронным строением сопряженных π-систем молекул-маркеров, свойствами двойной системы электрод-электролит и внешними условиями. В исследованиях, проведенных нами на разработанной электронно-оптической аппаратуре ЭХЛ-анализа "ЭЛАН-2", использованы комплексы рутения, имеющие ряд отличий в структуре лигандов в сравнении с маркерами ORIGEN Labels, и некоторые другие органические соединения, позволяющие снизить предел обнаружения аналитов и достичь иных положительных качеств анализа, что обсуждается в настоящем сообщении.

ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНЫЙ СТЕКЛЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Белюстин А.А. *, Пронкин А.А. **, Ивановская И.С. *, Дерий В.В. *, Мурин И.В. *, Соколов И.А. ***

**Санкт-Петербургский государственный университет.*
***Санкт-Петербургский государственный Технологический институт.*
****Санкт-Петербургский государственный Технический университет.*

Широко известны и применяются электроды с мембранами из стекол систем Na_2O (Li_2O) - Al_2O_3 - SiO_2, Na_2O(Li_2O) - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2, высокоселективные к ионам Na^+ в присутствии других щелочных ионов. В системах с Li_2O возможно также получение стеклянных электродов (СЭ) с пониженной селективностью к Na^+, но некоторой селективностью к Li^+ (и H^+). Максимальная достигнутая селективность к Li^+ описывается коэффициентом селективности K_{NaLi} ~ 5. Трудность получения высокой селективности к Li^+ объясняется более высокой подвижностью ионов Na^+ в кремнекислородной составляющей стекла.

Для получения электродов, селективных к Li^+, перспективны несиликатные материалы. Среди них - известный поликристаллический материал LISICON, в котором SiO_2 заменен на P_2O_5 и TiO_2 или GeO_2 /1/, стекла систем

Li_2O - CaO - P_2O_5 и Li_2O - Al_2O_3 - P_2O_5 /2/. Однако эти стекла обладают низкой химической устойчивостью и высоким электрическим сопротивлением.
Наше внимание привлекли стекла системы LiF - Al_2O_3 - P_2O_5 , обладающие неплохой химической устойчивостью в водных растворах и высокой униполярной (литиевой) электрической проводимостью /3/, так что оказалось возможным изготовление СЭ с плоской мембраной толщиной до 2 мм. СЭ из стекла состава 80 мол. % LiF , 20 % $Al(PO_3)_3$ проявляют Нернстовскую Li^+-функцию в интервале активности LiCl 1 - 10^{-4} моль/л, K_{NaLi}~ 20, что позволяет определять Li^+ при 6-кратном избытке Na^+ ; низкую чувствительность к pH раствора. Переход потенциала от Li^+- к Na^+-функции и обратно точно описывается уравнением Никольского, что расширяет возможности СЭ.

Литература

1. Cretin M., Khireddine H., Fabry P. // Sens. and Actuators B. 1997. Vol. 43. P. 224 - 229.
2. Кочетова Т. И., Бобров В. С. // Ж. прикл. химии. 1994. Т.67. № 12. С. 1973 - 1977.
3 Пронкин А. А., Соколов И. А., Нараев А. В., и др. // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 728 - 737.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРДАНУМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Боблева Ю.В., Ивановская Е.А., Карбаинов Ю.А.

НИИ кардиологии ТНЦ СО РАМН
634012 Томск, Киевская 111а

Уже свыше 30 лет бета-блокаторы успешно применяются для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Блокаторы с селективным действием на бета-1-адренорецепторы являются в международном масштабе бесспорно чаще всего назначаемыми бета-блокаторами. Особое значение они получили при лечении острого и хронического инфаркта миокарда. К селективным бета-блокаторам относится корданум (талиналол), наиболее часто назначаемый препарат данной группы лекарственных веществ. Успешно применяется при лечении гипертонии, различных видов тахикардии, инфаркта миокарда. Количественное экспрессное определение корданума является актуальной задачей в оценке эффективности лечения больных. Электрохимические методы оказались весьма перспективными и чувствительными при определении лекарственных и токсичных веществ, а также их метаболитов в биологических матрицах. Постояннотоковая вольтамперометрия позволяет контролировать содержание корданума в сыворотке (плазме) крови больных. Эффективно его электронакопление на стационарном ртутно-пленочном электроде в виде труднорастворимого соединения с последующей регистрацией тока электрорастворения препарата. Минимально определяемая концентрация 4,2*10-8 г/мл (Sr < 0,5). Диапазон определяемых концентраций 1*10-3 - 1*10-7 г/мл. Разработаны экспрессные методики определения корданума в чистых растворах и сыворотке крови. Методики использованы для фармакокинетических

исследований корданума при внутривенном введении у больных с острым инфарктом миокарда, и при внесосудистом приеме в период подострого инфаркта миокарда с учетом всех факторов (сопутствующие заболевания, возраст, индивидуальные особенности организма), влияющих на кинетику корданума. Также проведен сравнительный фармакокинетический анализ таблетированных форм корданума. Основные фармакокинетические параметры рассчитывали с помощью математических моделей, основанных на анализе зависимости концентрации препарата от времени его растворения в крови. Полученные фармакокинетические данные используются при разработке методов оптимизации и индивидуализации применения корданума, с целью повышения эффекта и безопасности лечения.

О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Боржицкая А.В., Ермаков С.С., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский госуниверситет, Санкт-Петербург

Исследовано влияние различных способов подготовки поверхности золотого электрода на чувствительность инверсионно-вольтамперометрического определения ртути из перхлоратных растворов. Найдено, что применение электрохимического полирования в растворе, содержащем роданид аммония, тиомочевину и молочную кислоту с последующей электрохимической активацией позволяет проводить определение 2 нг ртути. Установлено, что наибольшее мешающее влияние при инверсионно-вольтамперометрическом определении ртути оказывает адсорбция растворенных органических веществ на поверхности золота. Методом измерения нефарадеевского адмиттанса золотого электрода,обработанного различными способами, найдено, что при использовании электрохимического полирования истинная поверхность электрода имеет наименьшую площадь.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Бормотова Ю.И., Медянцева Э.П., Калачева Н.В., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, г. Казань

Разработка новых методов иммунохимического анализа позволяет расширить круг определяемых соединений, способствует повышению селективности и чувствительности анализа. Для определения антигена рибонуклеазы (Аг РНКазы) предложено использовать ионы Co(II) в

качестве метки для проведения иммунохимического анализа. В присутствии белков или других органических соединений ионы переходных металлов (Co^{2+} , Ni^{2+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}) способны вызывать каталитическое выделение водорода. Установлено, что максимальный каталитический эффект наблюдается при концентрации Co(II) 1×10^{-4} М и концентрации Аг 1.62×10^{-9} М . В интервале концентраций Аг РНКазы от 1.62×10^{-9} М до 8.1×10^{-11} М наблюдается линейная зависимость тока в пике Co(II) от концентрации Аг. Эта зависимость наблюдается в диапазоне pH от 7.2 до 10. Для разработки метода иммунохимического определения РНКазы, антитела (Ат) против РНКазы иммобилизовали в нитроцеллюлозные мембраны (НЦМ) в различных разведениях. Для образования иммунного комплекса пленку с Ат инкубировали 30 мин в среде, содержащей раствор Аг РНКазы и Co(II) на фоне трис-HCl буфера с pH 7.2. Затем пленку переносили в глицин-HCl буфер с pH 2.2, где происходило разрушение иммунного комплекса. Аликвоту раствора переносили в электрохимическую ячейку и на фоне аммиачного буфера с pH 9.5 наблюдали каталитическую волну выделения водорода, причем высота тока в пике зависит от концентрации Аг, в то же время, в определенном интервале, не зависит от разведения Ат, используемых для иммобилизации.

Другой вариант иммунохимического анализа - использование иммуноферментных сенсоров на основе растительных тканей. Для изготовления биочувствительной части сенсора использовали гомогенат из проростков пшеницы, содержащий L-цистеиндесульфгидролазу, специфическим субстратом которого является L-цистеин. Гомогенат иммобилизовали в НЦМ. В присутствии такой мембраны в растворе L-цистеина происходит уменьшение тока в пике при потенциале -0,55 В. При совместной иммобилизации в НЦМ фермента и Ат против патогенного грибка *Candida Albicans* (CA) также наблюдалось снижение тока в пике L-цистеина при E=-0,55 В на фоне фосфатного буфера с pH 6,86, но в меньшей степени, чем при добавлении пленки, не содержащей Ат. Введение же в данный раствор Аг (CA) сразу вызывает увеличение пика, что может свидетельствовать о том, что образующийся иммунный комплекс выступает в роли эффектора ферментативной реакции, в данном случае в роли ингибитора.

Таким образом, показана возможность использования иммунологических реакций с вольтамперометрическим контролем для определения Аг РНКазы и Аг *Candida Albicans.*

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ: ОТ ЛАБОРАТОРНЫХ К ПОЛЕВЫМ ВАРИАНТАМ

Брайнина Х.З.

Уральский государственный экономический университет,
620219, Екатеринбург, 8 Марта 62,
тел./факс 22 24 15, E-mail: baz@usue.ru

Антропогенное воздействие на окружающую среду в наше время привело к необходимости контроля ее состояния on-site, in situ и on-line. В связи с этим возникают новые требования к организации аналитических служб, к комплектующему оборудованию. Все большее внимание будут привлекать полевые методы. Возрастают потребности в портативных переносных или автомобильных вариантах приборов и проточных автоматических системах. Приборный парк стационарных лабораторий можно считать достаточно хорошо оснащенным разнообразным оборудованием. К сожалению, ситуация с портативными и on-line системами существенно хуже. Здесь на первый план выступает необходимость минимизации операций пробоподготовки, миниатюризации и снижения стоимости датчиков информации (сенсоров и трансдюсеров), а также создания возможности длительных измерений без участия оператора.

Электрохимические методы во многом позволяют решить ряд задач мониторинга окружающей среды. Поскольку сердцем каждой измерительной системы является сенсор, посвятим это сообщение современному состоянию именно этой части аналитических систем, обращая внимание на два типа сенсоров: разовые или заменяемые для портативных приборов и долгоживущие для проточных систем. Возможность манипулировать молекулярной матрицей электрода (сенсора) или его поверхности привело к «взрыву» в разработке и применении биосенсоров и модифицированных сенсоров, обладающих высокой селективностью и чувствительностью.

Поскольку перед экологом стоит двойственная задача: определение общей токсичности и выявление факторов, обуславливающих эту токсичность; сочетание неселективных биосенсоров, отклик которых определяется жизнедеятельностью микроорганизмов, с химическими сенсорами является оптимальным подходом.

Один и тот же электрод (сенсор), одна и та же реакция может служить в качестве сигналообразующей при использовании различных типов трансдюсеров, в частности, электрохимических. Измеряться может либо потенциал (потенциометрия), либо ток (амперометрия, вольтамперометрия, кулонометрия). Одной из интересных реализаций потенциометрии являются «электронный язык» и «электронный нос», где набор не всегда селективных электродов позволяет провести анализ на содержание отдельных компонентов системы.

Известны различные ион-селективные электроды, позволяющие получить широкую информацию о составе объектов окружающей среды.

Амперометрические варианты сенсоров широко используются в качестве детекторов в хроматографии и проточно-инжекционном анализе.

Полярография и, особенно инверсионная вольтамперометрия, могут считаться основными методами определения концентрации ионов металлов, а также некоторых органических токсикантов в объектах окружающей среды.

Это становится особенно реальным благодаря появлению новых screen-printed и толстопленочных электродов, а также их модифицированных вариантов. Отказ от использования традиционных токсичных и неудобных в эксплуатации ртутных электродов, низкая стоимость упомянутых новых электродов, возможность использования их в качестве разовых, а также создание электродов с заменяемой поверхностью открывает совершенно новые возможности в разработке как портативных так и проточных систем для полевого анализа.

Следует отметить, что электрохимические методы превращаются из методов исследования в достаточно широко используемые и очень перспективные методы государственного контроля во многих странах мира.

НОВЫЙ ЧЕТЫРЕХЭЛЕКТРОДНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Брайнина Х.З., Кубышева И.В., Сараева С.С.

Уральский Государственный Экономический Университет. 620219, Екатеринбург, 8 Марта 62, Тел/Факс: 222415. E-mail: baz@usue.ru

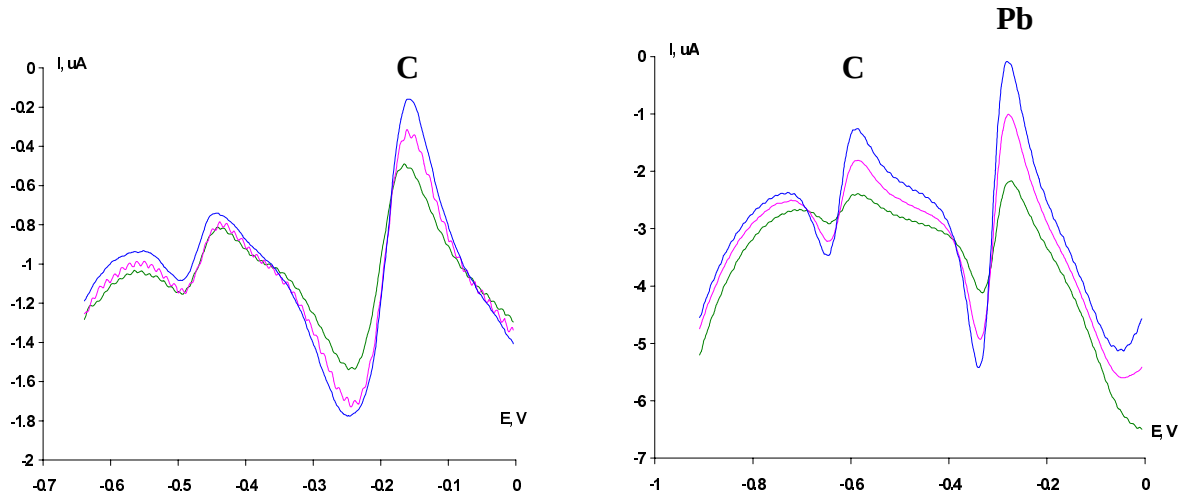
Появление толстопленочных и screen-printed электродов открыло новую эру в инверсионной вольтамперометрии, обеспечив возможность создания портативных приборов для контроля фонового уровня и загрязнения окружающей среды, поскольку использование таких приборов позволяет решить основные проблемы метода, связанные с токсичностью ртути, необходимостью механической регенерации поверхности твердых электродов и удаления растворенного кислорода. Но, к сожалению, одна из проблем - мешающее влияние органических соединений - не может быть решена без пробоподготовки. Прелагается новый четырехэлектродный сенсор для анализа природных и сточных вод. В нем использованы углеродсодержащие и серебряный screen-printed электроды, что дает возможность совместить в пространстве пробоподготовку и инверсионно-вольтамперометрическое измерение. Измерительная ячейка имеет объем 0.2-0.4 мл.

Таблица

Результаты вольтамперометрического анализа сточной воды и модельного раствора. Состав модельного раствора: 0.5 мг/л тритона-300, 0.5 мг/л полиэтиленгликоля, 0.1 мг/л фенола, 1 мг/л диэтиламина, 5 мг/л глюкозы, 0.3 мг/л мочевины, 5 мг/л гуминовой кислоты, 500 мг/л пикриновой кислоты, 30 мг/л трипсина, 5 мкг/л Cu^{2+}, Pb^{2+},Cd^{2+}.

Объект	Найдено, мкг/л								
	Без предварительной пробоподготовки			Электрохимическая пробоподготовка			UV		
	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
р. Исеть	7.8± 1.0	2.7± 0.8	0	12.7 ±2.7	3.8± 0.4	0.3± 0.4	11.5± 0.7	3.2± 0.1	0.37± 0.05
Модельный раствор	4.0± 0.3	3.5± 0.2	3.0± 0.4	5.2 ±0.1	4.8± 0.2	4.8± 0.2	--	--	--

Дифференциальные вольтамперограмы Cu^{2+} (сточные воды после электрохимической пробоподготовки), Pb^{2+} и Cd^{2+} (модельный раствор). Фоновый электролит: 0.5M HCl + 10^{-4} M Hg^{2+}.Стандартные добавки- 5мкг/л.



БИОМЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА

Будников Г. К.

Казанский государственный университет

Еще на заре развития электрохимических методов анализа (ЭМА) объекты биологии и медицины привлекали внимание исследователей. Это прежде всего относится к полярографии, а затем и к вольтамперометрии (ВА), с помощью которых определяли различные метаболиты, белки идентифицировали ферменты, оценивали их активность по продуктам ферментативных реакций, исследовали процессы в микроорганизмах,

субклеточных структурах, в тканях по продуктам их жизнедеятельности. Кроме того, эти методы применяли для получения электрохимических характеристик веществ, участвующих в переносе электронов в процессе дыхания и фотосинтеза, а также для исследования структурных особенностей биологических макромолекул и биомембран. В 30-х годах Брдичка обнаружил каталитические волны белков, возникающие в присутствии солей кобальта. Впоследствии этот метод Брдички был применен в медицине для диагостики рака, а затем и других заболеваний.

Классическая полярография в биологии, медицине и фармации обобщена в известной монографии П. Зумана и М. Бржезины, которая в течение нескольких десятилетий имела один из самых высоких индексов цитирования. Обзоры по успехам полярографии в биохимии и изучению ДНК подвели итоги развития в этой области до 1977 (Полярография. Проблемы и перспективы. Рига: Зинатне. 1977).

Новый этап характеризуется появлением пограничной области исследования, в которой электроанализ, биология и медицина уже тесно связаны настолько, что взаимопроникновение идей позволяет выделить их в отдельную область науки.

При интегральной оценке развития ЭМА этого периода в аспектах биологии и медицины можно увидеть возрастание удельного веса ВА среди других методов. При этом традиционные направления исследований в области ВА (прямое определение субстратов на обычных электродах, использование принципов предварительного концентрирования и каталитических токов для повышения чувствительности и некоторые другие приемы) находят не столь широкое применение как это было ранее. Сейчас наблюдается заметное проникновение идей супрамолекулярной химии, в частности, принципов, используемых для создания самоорганизующихся моно- или бислоев амфифильных молекул, например, тиолов на золотых электродах, в область ЭМА, в которой разрабатываются селективные электрохимические сенсоры. Для этих сенсоров создаются специальные мембраны, находящиеся в тесном контакте с электродом - преобразователем и осуществляющие молекулярное распознавание посредством включения селективных рецепторов (синтетических или нативных), подобно тому, как это происходит в рецепторах живых организмов. Связывание субстрата может быть преобразовано в электрический сигнал за счет изменений, которое оно вызывает в физических или химических свойствах активного слоя рецептора: проводимости, емкости, тока или потенциала. Молекулярный дизайн (послойное нанесение активных слоев) и нанотехнология в создании новых электродов и на их основе микроаналитических систем для целей медицинской диагностики - еще один путь развития ЭМА и расширения сфер их практического применения. Мультисенсорные устройства могут быть основаны на ансамблях сенсорных фрагментов, обладающих различной чувствительностью по отношению к каждому субстрату. Эта сенсорная область ЭМА сейчас тесно связана с семиохимией, областью знания, изучающей химию генерирования, обработки, передачи,

преобразования и регистрации молекулярных сигналов. Чипы на основе таких сенсоров напоминают большие интегральные схемы. Электрохимические биосенсоры, основанные на иммобилизованных ферментах - еще один важный аспект обсуждаемой проблемы. Сейчас наблюдается переход от эмпирического подхода в конструировании биосенсоров на субстраты, имеющие медико-биологическое значение, к стратегии, основанной на лучшем понимании природы стадий, определяющих перенос электрона и состоящей в обдуманном конструировании архитектуры поверхности электрода с организованными молекулярными ансамблями, содержащими ферменты, ДНК или ее фрагменты, антитела. За 50 - летний период ВА прошла путь от исследования ДНК как объекта до биосенсора на основе однонитевой ДНК или ее олигомера, включенного в бислойную липидную мембрану, дающую отклик на генотоксины.

Реконструкция иммобилизованных ферментов, содержащих редокс-центры, контролируемое образование ансамблей из биомолекул, использование при этом ХМЭ, позволяет создавать более высокую поверхностную концентрацию этих центров, улучшить доступ субстрата к редокс-центру и оптимизировать расстояние между последним и электродом. При этом молекулярный дизайн такого сенсора позволяет достичь высокой плотности тока, а отсюда понизить предел обнаружения и обеспечить возможность использования технологии УМЭ для изготовления таких сенсоров для биомедицинских целей. Новое поколение электрохимических сенсоров и биосенсоров предназначено для работы в потоке жидкости (детекторы в ВЭЖХ и зонном капиллярном электрофорезе), в реальном масштабе времени, in vivo.

Другой путь обеспечения селективности отклика электрохимического сенсора связан с применением принципов микродиализа. При этом отклик на ток-определяющие частицы регулируется их потоком в зависимости от размера и / или заряда.

Принципы ЭМА используют и в оценке качества лекарственных препаратов, определения основного содержания компонентов в лекарственных формах (гальваностатическая кулонометрия) как в объеме электрохимической ячейки, так и в потоке жидкости.

Дальнейшее развитие ЭМА будет определяться местом, которое они займут в био-медицинских исследованиях, как и в решении проблем экологии. Однако эта область ассоциируется не только с социальными категориями (общество, прогресс, человечество, будущее и т. д.), но и с когнитивными (знания, поиск, исследования, разработки).

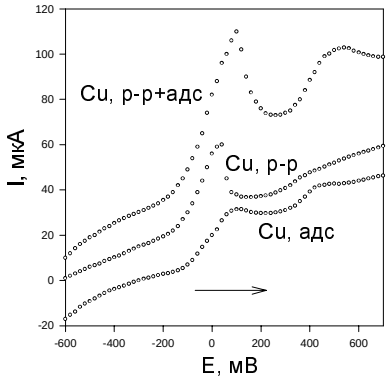
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ НА УГОЛЬНО-ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, СОДЕРЖАЩЕМ КСЕРОГЕЛЬ TiO_2 ИЛИ SiO_2

Булдакова Л.Ю*., Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Курбатов Д.И*., Петров Л.А, Янченко М.Ю*.

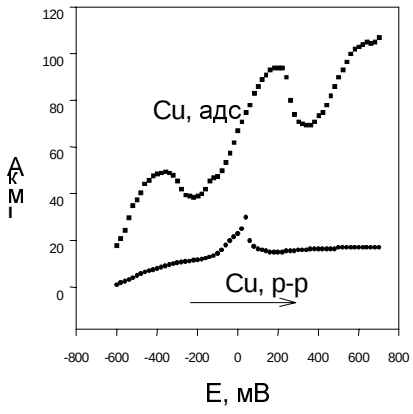
**Институт химии твердого тела УрО РАН,*
620219, Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91
Институт органического синтеза Уральского отделения РАН,
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С.Ковалевской, 20

Одним из путей дальнейшего повышения эффективности каталитического окисления органических продуктов является использование гелей. Их уникальные свойства - высокая подвижность пространственной структурной сетки, доступность активных центров во всем объеме системы, а также легкость отделения от жидкой фазы объясняют все усиливающийся интерес к их практическому использованию в гетерогенном катализе.

Гель SiO_2



Введение в раствор ионов металла, катализирующего окисление органических компонентов, при одновременном присутствии в растворе геля приводит к значительному изменению скорости реакции. Изучение межчастичных взаимодействий Ме-гель поэтому представляет значительный интерес. Нами было изучено вольтамперометрическое поведение Cu^{2+} , предварительно сорбированной на неорганических гелях, среди которых можно упомянуть SiO_2 и TiO_2, которые были введены в угольный пастовый электрод. В качестве примера можно привести кривые окисления меди, сорбированной на SiO_2 и TiO_2, относительно таковых для меди из раствора. Мы видим значительное уширение пика, сопровождающееся небольшим сдвигом потенциала, а также появление нового пика тока при +0,45 В. Это отражает существование различных по силе межчастичных взаимодействий гель - ион Cu^{2+} . Такие же изменения наблюдаются при предварительной сорбции на геле TiO_2 (уширение пика и при увеличении концентрации адсорбированной меди раздвоение его, появление пика тока при +0,45 - 0,55 В. При исследовании данных соединений при помощи ЭПР было определено, что в зависимости от концентрации адсорбированной меди на



геле TiO_2 могут образовываться три типа комплексов: - моноядерные комплексы; - ассоциаты моноядерных комплексов; - соединение меди, адсорбированное на геле и не дающее сигналов ЭПР (предположительно полиядерные соединения мостиковой структуры). Следовательно, адсорбция ионов меди на неорганических гелях приводит к значительным изменениям ее электрохимической активности, что влияет на каталитическую активность ионов меди.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Бурахта В. А.В.

Западно-Казахстанский аграрный университет, г. Уральск

Последние десятилетия актуальна разработка электрохимических сенсоров с полупроводниковыми мембранами, так как они обладают сочетанием ряда ценных свойств: высокой электропроводностью, химической устойчивостью в агрессивных средах, механической прочностью.

В настоящей работе исследована возможность применения полупроводниковых материалов арсенида индия (InAs), антимонида индия (InSb), арсенида галлия(GaAs) в качестве электродноактивных веществ для электрохимических сенсоров. Электроды изготовлены на приборостроительном заводе "Омега". Обнаружена чувствительность исследуемых сенсоров к хлорид-, бромид-, иодид-ионам, ионам серебра, что позволило использовать их в качестве индикаторных электродов в вариантах осадительного титрования. Для получения более устойчивой функции на галогенид-ионы полупроводниковые мембраны подвергали предварительной химической модификации в растворах нитрата серебра и соответствующего галогенида. Установлено, что последовательная обработка мембраны из антимонида индия О,1М растворами KCl и $AgNO_3$ приводит к снижению нижней границы обнаружения хлоридов. При потенциометрическом титровании хлоридов раствором нитрата серебра вблизи КТТ возникают более выраженные скачки потенциала по сравнению со свежезачищенной поверхностью электрода. Сенсоры с мембранами из антимонида индия, арсенида индия, арсенида галлия применены для потенциометрического определения хлоридов в почвенных вытяжках, природных водах, кормах.

Изучено поведение электрохимических с полупроводниковыми мембранами в растворах солей меди(II), кадмия(II), свинца (II), а также в растворах комплексообразущих реагентов (купферона, оксихинолина, диэтилдитиокарбамата натрия, диметилглиоксима, ЭДТА). Чувствительность исследуемых сенсоров к ионам металлов объяснена адсорбционными процессами, протекающими на поверхности

полупроводниковых мембран. Благодаря отклику на комплексообразующие реагенты и потенциалопределяющие ионы электроды были использованы для индикации точек эквивалентности при потенциометрическом титровании в водных и неводных растворах.

Представлены результаты потенциометрического титрования меди раствором ЭДТА в ацетатном, аммиачном, уротропиновом буферном растворах с медьселективным электродом и электродами с полупроводниковыми мембранами до и после модификации. Хорошо зарекомендовал себя сенсор из арсенида индия, который использован наряду с СиСЭ для индикации конечной точки титрования при комплексонометрическом определении сульфат-ионов в почвах, природных водах.

СЕНСОР С МЕМБРАНОЙ ИЗ АНТИМОНИДА ИНДИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

Бурахта В.А., Хасаинова Л.И., Кунашева З.Х., Айтюрина Т.Г.

Западно-Казахстанский аграрный университет, Г. Уральск

При освоении нефтегазоконденсатных месторождений для решения технологических, экологических вопросов необходимо определение химического состава пластовых флюидов (конденсатов, пластовых вод, газов). Изучена возможность использования электрохимического сенсора с мембраной из полупроводникового антимонида индия (InSb) в анализе пластовых флюидов. Благодаря обнаруженной pH - чувствительности электрод применен для определения pH и в качестве индикаторного для кислотно-основного титрования. Предложена методика последовательного потенциометрического определения в пластовых водах pH, карбонатов, гидрокарбонатов, боратов из одной пробы с сенсором из антимонида индия, характеризующаяся простотой выполнения и экспрессностью.

Экспериментально установлено, что InSb имеет отклик на серосодержащие реагенты, что позволило использовать его для потенциометрического титрования меркаптанов в конденсатах. При титровании RSH раствором $AgNO_3$ в среде изопропанол-бензол с электродами из германия, антимонида индия в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения возникают четкие скачки потенциала, по величине не уступающие скачкам потенциала, полученным с анионоселективными электродами. Наиболее надежными и удобными для определения меркаптанов оказались полностью твердофазные ячейки, включающие ионоселективные электроды и электроды с полупроводниковыми мембранами из германия, карбида кремния, антимонида индия: I СЭ ÷ InSb, I СЭ ÷ Ge, InSb ÷ SiC.

Использование электродной пары InSb ÷ Pt позволило провести последовательное титрование меркаптанов азотнокислым аммиакатом серебра и сульфидов уксуснокислым раствором иодата калия из одной

пробы конденсата. Кривые потенциометрического титрования RSH и R_2S характеризуются четко выраженными скачками потенциала вблизи конечной точки титрования. Правильность результатов определения меркаптанов и сульфидов с электродной парой InSb - Pt контролировали сравнением с результатами, полученными раздельным титрованием RSH и R_2S по известным методикам. Разработанная методика внедрена в химической лаборатории Карачаганакского месторождения и характеризуется хорошей точностью, надежностью, экспрессностью. Сенсор с мембраной из полупроводникового антимонида индия отличается высокой механической прочностью, инертностью в агрессивных средах и неводных растворителях.

Представлены сравнительные результаты анализа пластовых вод, конденсатов, полученные по разработанным и известным методикам.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКОН ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Быкова Л.Н., Венедиктова А.Г.

Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина

При получении химических волокон формованием из растворов важным показателем контроля является концентрация полимера в растворе. Условия формования и свойства получаемых волокон в значительной степени определяются этим показателем. Нами проведены исследования по разработке экспресс-метода определения содержания полимеров в формовочных раствора, который позволял бы оперативно управлять технологическим процессом. Поскольку объектами нашего исследования являлись двухкомпонентные формовочные растворы (полимер и растворитель), мы пошли по пути разработки косвенного метода, основанного на осаждении полимера и экстрагировании растворителя о последующим определением его концентрации в экстракте. Наши исследования показали, что наилучшим осадителем полиметафениленизофталамида и экстрагентом диметилацетамида (ДМАА) является уксусный ангидрид, в котором ДМАА хорошо растворим. При осаждении полимера уксусным ангидридом образуется гель, что способствует более полной экстракции ДМАА. Титрование экстрагированного ДМАА в среде уксусного ангидрида раствором хлорной кислоты в присутствии пленки полимера позволяет полностью извлечь ДМАА из формовочного раствора. Разработаны экспресс-методики определения содержания полимеров в формовочных растворах, которые основаны на осаждении полимера и экстракции растворителя с последующим потенциометрическим титрованием в среде экстрагента. Сопоставлением результатов по разработанной методике с результатами определения методом сухого остатка, а так же методом «введено найдено»

установлены границы применимости методик в зависимости от концентрации полимеров в растворах.

ХРОМСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КОНТРОЛЕ СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД ОТДЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Быкова Л.Н., Рузинова О.Л.

Московский Государственный Текстильный Университет им. А.Н.Косыгина

В литературе описано небольшое число ионоселективных электродов на хром (VI); электрохимические свойства их исследованы недостаточно. Заслуживают внимания электроды с мембранами из халькогенидных стекол, которые характеризуются длительной работоспособностью, стабильностью характеристик и высокой чувствительностью, в том числе в агрессивных средах. Нами исследованы электрохимические свойства мембранного электрода на хром (VI), изготовленного в Лаборатории химических сенсоров Санкт-Петербургского Университета на основе халькогенидных стекол. Исследования выполнялись с двумя электродами. Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные растворы дихромата калия с концентрацией 10^{-7}-10^{-3} моль/л. Достижение постоянных значений потенциала наблюдалось в пределах 4 мин. Показано, что градуировочная зависимость имеет два линейных участка в пределах $pC_{Cr(VI)}$=3.5-5.5 и $pC_{Cr(VI)}$=5.5-6.5, которые характеризуются следующими уравнениями: электрод 1: E_1=465-48,2(-lgC), n=21; E_2=350-27,5(-lgC), n=9; электрод 2: E_1=471-49,9(-lgC), n=28; E_2=331-24,4(-lgC), n=9. Наклон градуировочной зависимости в пределах от 3.5 до 5.5 составляет 49±2, в пределах от 5.5 до 6.5 – 26±6. Необходимость контроля содержания хрома в сточных водах отделочного производства связана с его токсичностью. При крашении тканей методом печати используют хромированные медные валы, которые требуют обновления. Хром (VI) из ванн хромирования попадает в сточные воды, которые содержат также различные неорганические и органические соединения, в том числе и красители. В литературе отсутствуют данные по влиянию красителей на электрохимические свойства хромселективных электродов. Мешающее действие посторонних соединений и ионов при измерениях с мембранными электродами может сказываться, с одной стороны в изменении потенциала электрода, а, с другой стороны, в изменении концентрации определяемого иона из-за его взаимодействия с мешающим соединением. Нами исследовано влияние красителей на результаты определения ионов Cr(VI) в растворах. Количественно влияние красителей характеризовали “условным коэффициентом селективности”, который представляет собой $K_{усл}=C_{cr}/C_{кр}$. Определение $K_{усл}$ проводили по методу “смешанных растворов”, поддерживая постоянную концентрацию красителя и изменяя концентрацию ионов хрома. Нами измерены $K_{усл}$ для красителей: прямого

голубого, прямого зеленого и кислотного бордо. При концентрации красителей 10^{-3} моль/л коэффициенты селективности имеют величину порядка 10^{-2}, то есть возможно определение Cr(VI) в стократном избытке красителей.

МЕДЬСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД В АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛИ

.Быкова Л.Н, Фальковская А.Л., Новиков А.В.

Московский Государственный Текстильный Университет им. А.Н.Косыгина

Практически не существует ионселективных электродов, которые обладали бы селективностью по отношению к одному иону. Мешающее влияние посторонних ионов объясняется двумя причинами. С одной стороны, влияние мешающего иона состоит в воздействии на ЭДС электрода вследствие переноса заряда через мембрану. С другой стороны, влияние мешающего иона может заключаться в химическом взаимодействии его с определяемым ионом. В этом случае измерение потенциала определяемого иона не связано с применением самого электрода, а зависит от состава раствора. Влияние мешающего иона характеризуют коэффициентом селективности в соответствии с уравнением Никольского. В литературе приводят значения коэффициентов селективности для ионов с одинаковым знаком заряда. Данных по влиянию молекул, в том числе органических, на селективность мембранных электродов на ионы металлов недостаточно. Так, отсутствуют данные по влиянию красителей на условия определения ионов меди в водах. Нами исследовано влияние красителей на электрохимические свойства медьселективного электрода с целью разработки методик ионометрического определения ионов меди в водах красильно-отделочного производства. Селективность медьселктивного электрода характеризован «условный коэффициент селективности» $K_{усл}$, которая представляет собой отношение концентраций иона меди к иону красителя без учета их зарядов. $K_{усл}$ определяли методом «смешанных растворов». Исследовано влияние красителей, относящихся к классу диазосоединений, содержащих сульфогруппу. Так как коэффициенты селективности зависят от концентрации, мешающего иона значения $K_{усл}$ измерены для трех концентраций красителей. Результаты измерений представлены в таблице:

Краситель	Концентрация красителя, моль/литр	$К_{усл}$
Прямой голубой	$1,41*10^{-3}$	$2,24*10^{-4}$
	$1,41*10^{-4}$	$2,24*10^{-3}$
	$1,41*10^{-5}$	$3,98*10^{-2}$
Прямой зеленый	$1,11*10^{-3}$	$2,85*10^{-5}$
	$1,11*10^{-4}$	$0,90*10^{-4}$
	$1,11*10^{-5}$	$2,85*10^{-3}$
Кислотный синий 2К	$1,20*10^{-3}$	$3,73*10^{-4}$
	$1,20*10^{-4}$	$3,73*10^{-3}$
	$1,20*10^{-5}$	$3,73*10^{-2}$
Прямой коричневый	$1,96*10^{-3}$	$5,00*10^{-3}$
	$1,96*10^{-4}$	$5,00*10^{-2}$
	$1,96*10^{-5}$	$5,00*10^{-1}$

Как видно, с уменьшением концентраций красителя селективность мембранного электрода на медь ухудшается, что требует дополнительных исследований. Результаты определения меди с медьселективными электродами в водах, содержащих красители, сопоставимы с результатами определения методом атомной адсорбции.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ БИСЛОИ АМФИФИЛЬНОГО ПАВ BRIJ-52 НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АФФИННЫХ БИОСЕНСОРОВ.

Вагин М.Ю., Чоба М.А., Клячко Н.Л., Карякин А.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический ф-т, каф. химической энзимологии;
119899, Москва, Ленинские Горы, ГСП-3, e-mail: MYV@enzyme.chem.msu.ru.

Известно, что слои амфифильных молекул являются основой клеточных мембран. Бислойные липидные мембраны состоят из внутреннего гидрофобного региона, образованного неполярными углеводородными остатками бифильных молекул, и двух гидрофильных участков, располагающихся по обе стороны от гидрофобного и образованных полярными частями молекул ПАВ, ориентированными к внешнему полярному окружению.

Практическое использование бислойных липидных мембран крайне перспективно. В частности, такие мембраны могут быть использованы в качестве преобразователей аналитического сигнала в различных аффинных биосенсорах [1].

В нашей работе была исследована самоорганизация синтетического незаряженного ПАВ Brij-52 на поверхности золотого электрода. При этом

был разработан крайне простой метод приготовления слоёв ПАВ на твёрдой поверхности. Полученные мембраны были исследованы с помощью метода импедансной спектроскопии, который, в частности, позволяет оценивать однородность слоёв. Сравнивая импедансные спектры слоёв Brij-52, полученных в разных условиях, а также спектры липидных бислоёв, мы пришли в выводу, что однородные мембраны ПАВ обладают характерыми импедансными спектрами. Мы предложили упрощённую эквивалентную схему для расчёта ёмкости слоя из данных импедансных спектров.

На основе анализа импедансных спектров был сделан вывод, что исследованные равновесные слои Brij-52 были однородными, воспроизводимыми и обладали незначительным количеством дефектов. При этом ёмкость наиболее однородных и воспроизводимых слоёв, расчитанная из экспер-иментальных спектров, составляла 1.0 ± 0.4 μФ $см^{-2}$. Эта величина весьма близка к значению ёмкости липидных бислоёв. Таким образом, мы сделали вывод, что наблюдаемая самоорганизация слоёв Brij-52 представляла собой образование бислоя на поверхности золотого электрода.

Исследованные однородные слои синтетического ПАВ намного более стабильны, чем бислои липидов, что позволяет использовать их при решении различных аналитических задач. Кроме того, такие слои чрезвычайно чувствительны к различным изменениям, происходящим на поверхности, которые, в свою очередь, могут быть зафиксированы по изменению импедансного спектра. Поэтому, нашей целью является разработка аффинных биосенсоров на основе исследованных бислоёв Brij-52. В частности, в предварительных экспериментах показана возможность прямой детекции связывания олигонуклеотидов, что позволит разработать безреагентный ДНК-сенсор прямой детекции.

Литература

1. D.P. Nikolelis, U.J. Krull *Electroanalysis* **1993**, *5*, 539.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ К ФИТОЦЕНОЗУ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Васюков А.Е.

УкрНИИЭП. г.Харьков

Привлечение нетрадиционных электрохимических методов для изучения гидробиологических процессов в поверхностных водах с учетом природного фитоценоза дает возможность не только расширить и дополнить основные положения водной токсикологии, но и создать приемы и методы для количественной оценки степени токсичности как индивидуальных, так и смеси различных веществ при попадании, например, при сбросе их в поверхностный водный объект. Такая оценка,

выполненная в условиях, приближенных к природным, а не в лабораториях, дает возможность прогнозировать поведение поверхностных водных экосистем в нормальных и экстремальных условиях.

В условиях натурного моделирования показано, что экологическое состояние модельных водных экосистем (природная вода + фитопланктон (ФП), природная вода + высшая водная растительность (ВВР)) при поступлении в них ионов металлов (Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(VI), Cr(III), Zn(II)) можно оценивать по результатам потенциометрических определений - по суточным колебаниям pH и содержания в воде растворенного кислорода. Различия этих показателей между контрольной и экспериментальной мезокосмами дают возможность количественно выразить токсический эффект моля ионов металла через время, в течение которого в объеме 1 $м^3$ воды произойдет снижение продукционной способности гидробионтов (1 кг ФП или ВВР) на 1 моль кислорода. Интерпретация экспериментальных данных осуществляется с помощью специальной программы на ЭВМ.

Использование полярографии, как метода для количественной оценки содержания металлов в элементах модельных экосистем, подтвердило ее широкие аналитические возможности и в условиях натурного моделирования, прежде всего большой диапазон измеряемых концентраций и достаточно низкие $C_н$, позволяющие контролировать концентрации исследуемых металлов на уровне ПДК.

Показано, что распределение металлов между компонентами водных экосистем можно контролировать с использованием переменно-токовой полярографии, позволяющей определять в них валовое содержание металла, а в воде и ионные, наиболее токсичные формы. На примере кобальта показана роль РОВ, ФП, ВВР и донных отложений в связывании Co(II) при его попадании в модельные водные экосистемы, что может служить основой для оценки воздействия Co(II) на водные экосистемы при их ЭАК и экологическом нормировании.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

Вахобова Р.У., Хамзаева Г. Ч.*, Пачаджанов Д.Н., Рачинская Г.Ф.

Таджикский Государственный Национальный Университет,
Институт химии им. В.И. Никитина АН РТ

В течение ряда лет на кафедре аналитической химии ТГНУ и ИХ АН РТ разрабатываются электрохимические методы контроля объектов окружающей среды, горных пород, почв, биохимических объектов, а также таких материалов как особо чистые металлы, сплавы, продукты обогащения. Наибольшее распространение получили методы вольтамперометрии: инверсионная вольтамперометрия (ИВ), переменнотоковая и осциллографическая полярография, каталитические

полярографические токи. Теоретические и экспериментальные исследования позволили улучшить метрологические характеристики применяемых методов, снизить пределы обнаружения (ПО) определяемых элементов, улучшить воспроизводимость, точность и селективность разрабатываемых методик. Использованы различные методы пробоподготовки, начиная с химического растворения до автоклавного вскрытия, ультрафиолетового и ультразвукового облучения с целью разрушения органических веществ. Разработаны высокочувствительные методики определения Mo и W в осадочных породах, почвах, $A1_{осч}$ в желчи, крови по каталитическим токам нитрат-ионов и гидроксиламина на ртутно-капающем и стационарных электродах с (ПО) до $I\text{-}IO^{-9}M$. Эффективной является высокочувствительная селективная (ИВ) методика определения ртути, серебра и золота в природных водах и осадочных породах на графитовом и угольно-пастовом электроде с ПО - $I\text{-}IO^{-9}M$. Для анализа тяжелых и токсичных элементов в водах различной степени чистоты в зависимости от их концентрации используются методы переменнотоковой, классической или инверсионной вольтамперометрии. Представляет интерес методика одновременного определения $Cи^{2+}$, Cd^{2+}, Bi^{2+}, Sb^{2+} Pb^{2+} и Zn^{2+} в органической части осадочных пород методом ИВ с целью выяснения форм накопления этих элементов в различных фракциях органического вещества. Проведенные исследования позволили установить степень концентрирования этих элементов в гуминовых и фульвокислотах, битумах, смолах и других фракциях, что позволило судить об их роли в разделении и накоплении металлов. Систематический аналитический контроль за ходом очистки в технологическом процессе при получении особо чистого Al, Ca, Ba, Mg, Sr и их солей с привлечением метода ИВ позволил установить концентрационное распределение ряда элементов по длине слитка и кристалла, степени очистки металла от примеси и отработать технологическую схему получения и анализа особо чистых металлов.

НИКЕЛЬСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ НИОБАТА НИКЕЛЯ

Великанова Т.В., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Штин С.А.

620083, Екатеринбург, Уральский государственный университет

Поиск новых материалов для ионометрии является актуальной задачей современного материаловедения. В данном сообщении рассмотрена возможность использования ниобата никеля $Ni_4Nb_2O_9$ в качестве электродноактивного вещества никельселективного электрода.

Структура $Ni_4Nb_2O_9$ построена из октаэдров NbO_6 и NiO_6, сочленение которых в трёхмерный каркас сопровождается возникновением пустот. Образование подобных «октаэдроблоков» и наличие в них туннельных мест облегчает повышенную подвижность ионов никеля. Последнее

подтверждено прямым радиометрическим экспериментом при изучении диффузии изотопа ^{63}Ni в керамических образцах $Ni_4Nb_2O_9$.

Экспериментальное изучение электрических характеристик образцов керамики ниобата никеля при повышенных температурах свидетельствует о наличии у него ионно-электронной проводимости.

На основе $Ni_4Nb_2O_9$ изготовлены никельселективные электроды с твёрдым контактом с мембранами двух типов: плёночные (полимерная матрица – полистирол) и полностью твердотельные, и определены их основные электрохимические параметры.

Установлено, что лучшими характеристиками обладает плёночный никельселективный электрод с твёрдым контактом. Электродная функция никельселективного электрода линейна в интервале концентраций $1\cdot10^{-5}$ - $1\cdot10^{-1}$ моль/л, крутизна электродной функции близка к теоретической и составляет-(31±2) мВ/pC. Мембрана обратима к ионам никеля (II) в интервале pH 3,5 – 5,5.

На основании результатов определения коэффициентов потенциометрической селективности методом постоянной концентрации мешающего иона установлено, что определению никеля не мешают 25-30 кратные избытки ионов Fe(III), Cu(II), Co(II) и K.

Показана возможность использования никельселективных электродов для потенциометрической индикации конечной точки титрования при определении никеля комплексонометрическим методом.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского
Фонда Фундаментальных Исследований
№ 98-03 32538а.

КОБАЛЬТСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Великанова Т.В., Титов А.Н., Митяшина С.Г., Вдовина О.В.

620083, Екатеринбург, Уральский государственный университет

В настоящее время отсутствуют кобальтселективные электроды (Co-СЭ) с твердым контактом, имеющие удовлетворительные эксплуатационные характеристики.

Перспективными материалами для создания кобальтселективных электродов являются дителлуриды титана, интеркалированные кобальтом, и селениды кобальта, обладающие ионной и электронной проводимостью.

В данном сообщении рассмотрены новые пленочные Co-СЭ (инертная матрица–полистирол) с твердым контактом на основе дителлуридов титана, интеркалированных кобальтом, составов: $Co_{0.25}TiTe_2$ (электрод 1), $Co_{0.4}TiTe_2$ (электрод 2) и селенидов кобальта составов: CoSe (электрод 3), Co_3Se_4 (электрод).

Основные электродные характеристики Co-СЭ были изучены в сернокислых и азотнокислых средах. Установлено, что электродные функции Co-СЭ с матрицами разного состава линейны в достаточно широком диапазоне концентраций, моль/л: $1\cdot10^{-5}$ - $1\cdot10^{-1}$(электрод 1), $1\cdot10^{-3}$-$1\cdot10^{-1}$(электрод 2), $5\cdot10^{-5}$ -$1\cdot10^{-1}$(электрод 3), $5\cdot10^{-5}$ -$1\cdot10^{-2}$ (электрод 4). Крутизна электродной функции для всех Co-СЭ близка к теоретической, не зависит от природы анионного состава растворов и составляет для электрода 1 -(29±3) мВ/pC, для электрода 2 -(22±2) мВ/pC, для электрода 3 -(28±3) мВ/pC и для электрода 4 -(22±3) мВ/pC.

Мембраны Co-СЭ обратимы к ионам кобальта в интервале pH 4,7 - 6,5 для электродов 1 и 2 на основе дителлуридов титана, интеркалированных кобальтом, и в интервале pH 2,0 - 5,5 и 3,5 - 6,5 для электродов 3 и 4 на основе CoSe и Co_3Se_4 соответственно.

На основании результатов определения коэффициентов потенциометрической селективности установлено, что определению кобальта не мешают следующие избытки ионов: для электродов 1 и 2 - La^{3+}(5), Ni^{2+}, Mn^{2+}(10), Pb^{2+}(100); для электрода 1 - Sr^{2+}, Fe^{3+}(10); для электрода 2 - Sr^{2+}, Fe^{3+}(100); для электрода 3 - Fe^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}(10), Sr^{2+}(100), Ni^{2+}(200), La^{3+}(500); для электрода 4 - Sr^{2+}(5), Mn^{2+}(10), Fe^{3+}, Pb^{2+}(100); Ni^{2+}(1000), La^{3+}(5000).

Показана, возможность использования Co-СЭ на основе интеркалатов Co_xTiTe_2 и селенидов кобальта для потенциометрической индикации конечной точки титрования при титриметрических определениях Co (II) с использованием в качестве титрантов ЭДТА и $KMnO_4$. При определении кобальта перманганатометрическим методом в образце кобальтита лантана и стронция $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$, содержащем 26,76% кобальта, найдено (26,52 ± 0,53)% кобальта (n=5, P=0,95). Значение S_r составляло 0,01. Правильность результатов подтверждена методом добавок и независимым методом (косвенное комплексонометрическое определение кобальта с использованием фторидселективного электрода для потенциометрической индикации конечной точки титрования в присутствии индикаторных количеств фторид-ионов).

Таким образом, халькогениды кобальта могут быть рекомендованы в качестве электродноактивных материалов кобальтселективных электродов, позволяющих определять кобальт в сложных объектах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ
грант № 98-03 32538а

СВИНЕЦСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ МИСФИТНОГО СОЕДИНЕНИЯ $(PbS)_{1.18}TiS_2$

Великанова Т.В., Титов А.Н., Шишминцева Н.Н.

620083, Екатеринбург, Уральский государственный университет

В настоящее время для ионометрического определения свинца широко используются электроды на основе сульфида свинца PbS. Его основным недостатком является низкая электропроводность, приводящая к необходимости введения хорошо проводящих добавок (например, графита), которые значительно ухудшают показатели электродов, снижая селективность и приводя к ограничению числа допустимых посторонних ионов.

Перспективным материалом для создания свинецселективного электрода (Pb-СЭ) является мисфитное соединение состава $(PbS)_{1.18}TiS_2$, представляющее собой молекулярно-однородную композитную смесь PbS и хорошо проводящего TiS_2, и обладающее ионной и электронной проводимостью. Структуру $(PbS)_{1.18}TiS_2$ можно представить как чередование слоев PbS и TiS_2, упакованных в последовательности -TiS_2-PbS–TiS_2-PbS-.

В данном сообщении представлены результаты исследования электродноактивных свойств нового пленочного свинецселективного электрода (инертная матрица – полистирол) с твердым контактом на основе $(PbS)_{1,18}TiS_2$.

Установлено, что электродная функция Pb-СЭ линейна в интервале концентраций свинца $1\cdot10^{-5}$–$5\cdot10^{-2}$ моль/л, крутизна электродной функции близка к теоретической и составляет -(26±1) мВ/pC. Мембрана обратима к ионам Pb(II) в интервале pH 3.5 - 4,5.

На основании результатов определения коэффициентов потенциометрической селективности Pb-СЭ на основе $(PbS)_{1.18}TiS_2$ методом постоянной концентрации мешающего иона установлено, что определению свинца не мешают следующие избытки ионов: Ag^+ (100), Zn^{2+}, Cu^{2+}(120), Co^{2+}(160), Ni^{2+}(200), которые по нашим данным, в полном согласии с литературными, должны отсутствовать при определении свинца с электродом на основе PbS. Влияние ионов на определение свинца тем больше, чем менее растворим соответствующий сульфид.

Проведено сопоставление основных электродных характеристик свинецселективных электродов на основе $(PbS)_{1,18}TiS_2$ и PbS, как содержащих, так и не содержащих графит, и показано, что введение графита ухудшает селективность электродов. Установлено, что лучшие характеристики имеет Pb-СЭ на основе мисфитного соединения.

Показана возможность использования свинецселективного электрода на основе мисфитного соединения $(PbS)_{1,18}TiS_2$ для потенциометрической

индикации конечной точки титрования при определении свинца методом осадительного титрования с использованием в качестве титранта K_2CrO_4. При анализе стандартного образца бронзы, содержащего 12,19% свинца, найдено (12,22±0,23)% свинца (n=5, P=0,95). Значение S_r составляло 0,015.

Таким образом, $(PbS)_{1,18}TiS_2$ может быть рекомендован для использования в качестве электродноактивного материала свинецселективного электрода, позволяющего определять свинец в сплавах и других объектах, содержащих Ag, Cu, Zn, Co и Ni.

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(грант № 98-03 32538а).

СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК» И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ И КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКИХ СРЕД

Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М.

Санкт-Петербургский Университет, химический факультет, лаборатория химических сенсоров,Университетская наб.7/9, 199034, Санкт-Петербург

В течение последних десятилетий химические сенсоры привлекают все большее внимание исследователей во всем мире. Число публикаций в области химических сенсоров возрастает на 50 % в год, а прогноз роста сенсорного рынка составляет 7.8 % в год на период до 2003 года, что показывает высокую активность научного сообщества в разработке всех типов сенсоров и химических сенсоров, в частности.

История развития химических сенсоров до последнего времени была историей развития селективных сенсоров. Однако, до сих пор существует актуальная проблема разработки новых типов сенсоров, особенно для анализа сложных по составу жидкостей, т.к. селективность и чувствительность большинства известных часто недостаточна для прямых измерений содержания многих компонентов.

Одно из возможных перспективных направлений в этой области это применение сенсорных систем (массивов сенсоров) на основе неселективных материалов и методов обработки данных от таких массивов на базе современных достижений развития искусственного интеллекта, например методов распознавания образов. Этот подход является основным отличием современного этапа развития сенсоров, когда были предложены и применены такие новые аналитические устройства как “электронный нос” и “электронный язык”. Концепция электронного языка была предложена нами около 5 лет назад, успешно применена и активно развивается.

«Электронный язык» объединяет массив (систему) неселективных (неспецифичных) сенсоров с высокой перекрестной чувствительностью и методы распознавания образов и многомерной калибровки для обработки данных высокой размерности от такого массива. Перекрестная

чувствительность, понимаемая как воспроизводимый отклик сенсоров к возможно большему числу компонентов раствора, является важнейшим свойством сенсоров «электронного языка». При правильной калибровке (градуировке, обучении) системы она дает возможность проведения многокомпонентного количественного анализа сложных жидкостей. Кроме того появляется новая возможность интегрального качественного анализа (идентификации, классификации, распознавания) сред сложного состава, например пищевых продуктов.

Массивы включали два типа потенциометрических сенсоров: 1) традиционные ионоселективные электроды, например хлорид-, натрий-, калийселективные и pH-стеклянный; 2) специально разработанные и предварительно изученные сенсоры с увеличенной перекрестной чувствительностью, оцененной по методу разработанному нами. В основном это были халькогенидные стеклянные материалы и оригинальные составы ПВХ пластифицированных мембран. В массив включали обычно от 8 до 30 сенсоров. Конкретные составы массивов зависели от задачи и эволюционировали в процессе экспериментов.

Между измерениями твердые сенсоры хранили на воздухе, а ПВХ мембраны в растворе основных ионов. Перед измерениями сенсоры отмывали до постоянного потенциала и проводили прямые потенциометрические измерения по обычной классической схеме. Типичное время измерения составляло 5-10 минут.

Обработку данных от массива химических сенсоров проводили с помощью линейных (анализ по главным компонентам (АГК), дробные наименьшие квадраты (ДНК), др.) и нелинейных (искусственные нейронные сети (ИНС) - с обратным распространением ошибок, сеть Кохонена и т.д.) методов.

Качественный анализ - распознавание напитков. "Электронный язык" на основе массивов неселективных сенсоров был применен для анализа различных сортов напитков. Воспроизводимость результатов - обычно не хуже 1 мВ в пределах измерения и 2-7 мВ в течение дня позволяет после обработки (в данном случае АГК) выделить некоторые интегральные качественные параметры для каждого из вида напитков (Рис. 1) и устойчиво разделять их друг от друга.

Пример **количественного анализа.** При исследовании модельных грунтовых вод установлено, что с помощью "электронного языка" возможно проведение многокомпонентного количественного анализа характерных компонентов на типичном уровне концентраций (например, 10^{-7} –10^{-5} моль\л по тяжелым металлам). Наиболее низкие ошибки определения компонентов получены при использовании массива из 25 сенсоров 0,7% для Cu; 0,7% для Zn; 18,5% для Mn; 1,1% для Fe(III), 3,6% для Ca; 5,7% для Mg; 2,8% для SO_4; 4,5% для Na; 4,7% для Cl.

Предполагается **широкое использование систем типа «электронный язык»** для задач промышленного и экологического анализа, а также для контроля качества пищевых продуктов.

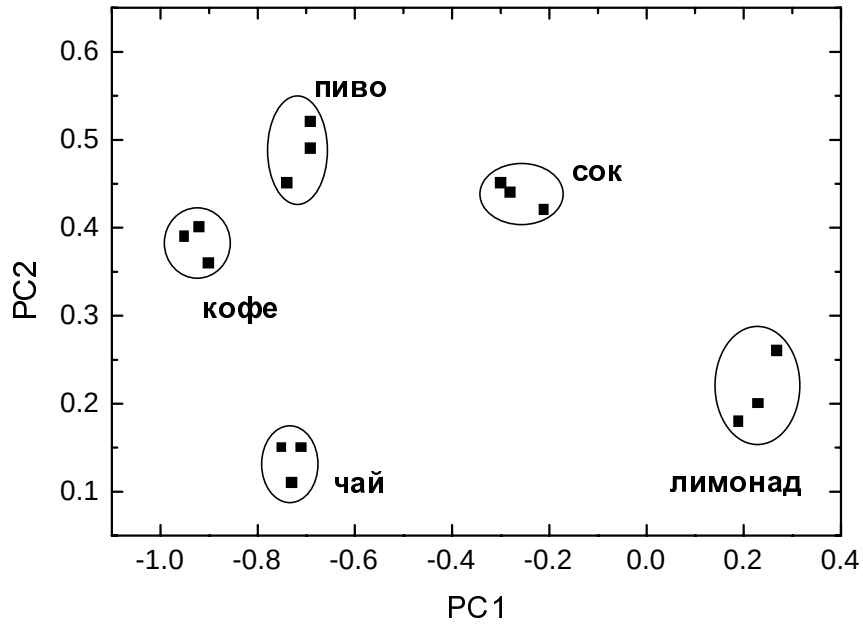


Рис.1 Распознавание напитков с помощью «электронного языка». Обработка данных проведена методом анализа по главным компонентам (АГК). PC 1 и PC 2 это относительные единицы, получаемые при свертке 30-ти мерного пространства (число сенсоров в массиве) до двумерного, представленного на рисунке. PC 1 и PC 2 это два наиболее значимых компонента, содержащие наиболее полную информацию об анализируемом объекте.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЭКВИПОТЕНЦИАЛЬНЫМ СЛОЖЕНИЕМ СИГНАЛОВ

Вяселев М.Р., Сухарев А.А., Султанов Э.И.

КГТУ им.А.Н.Туполева, Казань

Предложен (патент РФ №2101697), теоретически и экспериментально исследован метод вольтамперометрии, в основе которого лежит эквипотенциальное сложение сигналов, получаемых при прямой и обратной развертке поляризующего напряжения, с последующим дифференцированием суммарной зависимости.

В ходе теоретического исследования на основе решения уравнения Вольтерра разработана компьютерная модель метода для стационарного индикаторного электрода, позволяющая моделировать и отображать в графическом виде ток индикаторного электрода, включающий емкостной и фарадеевский компоненты при произвольной степени обратимости электрохимической реакции. Для увеличения скорости моделирования разработан способ численного дробного интегродифференцирования, повысивший примерно на два порядка быстродействие модели по сравнению с традиционным.

Для апробации метода создана установка, представляющая собой автоматизированный на базе компьютера вольтамперограф с программным

управлением, цифровой обработкой и автоматизированным анализом получаемых данных. Экспериментальное исследование подтвердило эффективное устранение емкостного тока в потенциостатических условиях. На примере электрохимических реакций ионов кадмия и цинка, а также совместно кадмия и таллия подтверждена аддитивность, линейность и повышенная разрешающая способность метода, адекватные ранее полученным теоретическим выводам. Форма сигнала–отклика при обратимой реакции соответствовапа ожидаемому узкому симметричному пику, с максимумом при потенциале полуволны, и полушириной в 1.38 раза уже (теоретически в 1.4), чем в переменнотоковых методах. При этом форма отклика практически не менялась в зависимости от номера цикла поляризации. В ходе этого исследования подтверждена повышенная чувствительность метода к кинетическим параметрам электрохимических реакций и получено значение константы скорости электрохимической реакции ионов цинка хорошо согласующееся с литературными данными, что делает его перспективным при исследовании электродных процессов и кинетики реакций, особенно при высоких скоростях развертки.

Практическое использование данного метода позволит повысить точность качественного и количественного анализа веществ.

РАЗВИТИЕ АППАРАТУРНЫХ МЕТОДОВ ВОЛЬТАММЕТРИИ*

Вяселев М.Р., Урманчеев Л.М.

КГТУ им.А.Н.Туполева, Казань

Вольтамметрические методы продолжают успешно использоваться и развиваться, поскольку они обладают рядом принципиальных достоинств – относительной простотой и дешевизной аппаратуры, большим разнообразием определяемых веществ в широком диапазоне их содержаний, высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью, легкостью автоматизации измерительного процесса. В то же время достаточно полная реализация перечисленных достоинств и применение вольтамметрических методов существенно ограничиваются факторами, обусловленными спецификой процессов в электрохимических датчиках. К ним прежде всего относятся помехи и искажения аналитического сигнала обусловленные заряжением емкости двойного слоя, непостоянством свойств или площади поверхности электрода, падением напряжения в объеме раствора, наличием капиллярных, конвекционных, тепловых и дробовых шумов электрода и т.п. Поэтому расширение возможностей вольтамметрии во многом определяется применением в ней методов и средств радиоэлектронной и вычислительной техники, позволяющей эффективно выделять аналитический сигнал в присутствии указанных факторов.

Если в недалеком прошлом широкое внедрение электроники привело к настоящему «ренесансу» вольтамметрии благодаря возможности

применения в ней большого разнообразия форм электрического воздействия в сочетании с соответствующими (в основном аналоговыми) способами выделения полезного сигнала, то в последнее время развитие и расширенное использование вольтамперометрии идет в основном за счет, во-первых, повсеместного использования вычислительной (цифровой) и, в частности, микропроцессорной техники. Во-вторых - за счет совершенствования и создания новых разновидностей первичных преобразователей информации (параметрических датчиков), включая новые, часто достаточно сложные по конструкции, технологии изготовления и функциональным возможностям ячейки (например, проточно-инжекционные), новые конструкции, материалы и покрытия (например, биологически активные) рабочих электродов, в частности, ультра- и мультимикроэлектродов. При этом часто применяются технологические достижения современной микроэлектроники. Еще одним направлением развития вольтамперометрии является ее использование в сочетании с другими инструментальными методами анализа.

В то же время, разнообразие форм электрического воздействия в достаточной степени уже «устоялось», среди них выявлены и преимущественно используются наиболее оптимальные – в зависимости от конкретных решаемых задач. Аналоговые способы преобразования (обработки) сигнала-отклика (за исключением первичных видов преобразования – тока в напряжение, усиления, масштабирования и т.п.) повсеместно заменяются на цифровые, выполняемые средствами вычислительной техники. При этом она используется и для формирования требуемых форм электрического воздействия, и для автоматизированного управления работой всего измерительного комплекса в целом. Поскольку все эти функции может выполнять персональный компьютер, а устройства первичной обработки сигнала, включая его преобразование в цифровую форму (АЦП) и наоборот (ЦАП), также могут быть помещены в корпус ПК, то современный достаточно универсальный вольтаммограф (полярограф) конструктивно может представлять собой первичный преобразователь (датчик) с соответствующими исполнительными электро-механическими устройствами (в сочетании с небольшим электронным узлом усиления мощности) плюс ПК с дополнительной платой внутри.

*Введенный на английском языке термин *voltammetry* при переводе на русский как *вольтамперометрия* теряет свою электрохимическую специфику, поскольку измерение вольт-амперных зависимостей широко применяется в физике, электротехнике и других областях. Поэтому термин *вольтамметрия* представляется более точным, специфичным для электроанализа, более кратким и удобопроизносимым.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАЗРЯДЫ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА: ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ

Гецина М.Л., Ягов В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Настоящая работа относится к специфической области электрохимии, в которой рассматриваются электрические разряды на свободной поверхности электролита. В центре внимания здесь находится граница электролит/газоразрядная плазма, которая, подобно традиционной для электрохимии границе электролит/металл, разделяет области с разным типом проводимости. Информацию о процессах в разряде на поверхности электролита дают, главным образом, оптические измерения. С точки зрения аналитической химии электрические разряды на свободной поверхности электролита интересны как источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного анализа растворов. В настоящей работе мы использовали капельно-искровой разряд (КИР), который возникает после пробоя промежутка между поверхностью жидкости и опускающейся на нее каплей. Изучены электрические и оптические характеристики КИР и возможности его использования для определения Na, K, Mg и Ca в потоке. Основная стадия КИР представляет собой тлеющий разряд, длительность которого в зависимости от параметров электрической цепи меняется от 1 до 50 мс, сила тока от - 20 до 200 мА, напряжение на разрядном промежутке - от 450 до 600 В, размеры факела – 0.5-1мм. На стадии тлеющего разряда происходит распыление раствора в плазму и наблюдается атомная эмиссия присутствующих в растворе металлов. В спектре КИР наблюдали атомные линии Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Al, Ga, In, Tl, Pb, Cr, Mn, Fe, Cu и Zn. . Интегральная интенсивность атомной эмиссии характеризуется хорошей воспроизводимостью (s_r =0.05). Для Na, K, Mg и Ca изучена зависимость интенсивности излучения от концентрации металла, напряжения и природы фонового электролита. Показана возможность определения этих элементов в потоке на характерном для пресных вод уровне концентраций. Одной из сложностей в применении КИР является значительная интенсивность фонового излучения. Записан спектр фонового излучения КИР, проведено отнесение полос и линий, исследована кинетика излучения основных компонентов. Сопоставление кинетических кривых излучения металла и компонентов фона показало целесообразность использования метода временной селекции при регистрации сигнала, что позволило улучшить соотношение сигнал/фон. Отсутствие эффекта памяти, связанное с обновляемостью поверхности жидкости, низкая мощность, возможность работы в потоке и простота устройства (не требуется специального распылителя) позволяют надеяться на использование КИР в сенсорах на металлы в воде.

МОНИТОРИНГ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Гладышев В.П., Ковалева С.В., Кулагин Е.М.,
Храмцова Н.А., Бабич Л.В.

Томский государственный педагогический университет
Сибирское отделение Международной академии творчества
НПК «РИПС», г.Томск

Одной из сложнейших экологических проблем конца XX столетия стоящей перед Россией является загрязнение окружающей среды во многих регионах остатками ракетного топлива вследствие ракетно-космической деятельности. Приоритетным загрязнителем объектов окружающей среды (водоемов, почв, снежного покрова) является несимметричный диметилгидразин (гептил), относимый к суперэкотоксикантам. Ключевым моментом решения проблемы загрязнения окружающей среды гептилом является создание оперативной и экономически целесообразной системы мониторинга. Опыт, накопленный нами, позволяет предложить метод концентрирования гептила из водных растворов на стадии подготовки проб, измерять его концентрации в полевых условиях в объектах окружающей среды. В настоящее время имеется задел, включающий условия получения аналитического сигнала гептила в условиях инверсионной вольтамперометрии. Предлагаемый вариант определения гептила основан на использовании сравнительно недорогого вольтамперометрического анализатора ВОЛАН (стоимостью 2.5-3 тысячи долларов США). Данный анализатор может быть использован в полевых условиях и работать от автономных источников питания (12В) с низкой потребляемой мощностью (6Вт). Реализация предлагаемого метода и аппаратуру позволят осуществлять оперативный контроль за содержанием гептила в объектах окружающей среды без затрат на транспортировку проб. Кроме того, предлагаемый метод определения гептила в водных растворах и других объектах окружающей среды является экологически безопасным, так как при калибровке анализатора не требуется использования этого вещества или его водных растворов. Метод позволяет определять гептил на уровне ПДК. В случае недостаточности чувствительности необходимо осуществить концентрирование гептила электрохимическим или экстракционным методом. Создание и внедрение в практику экологического мониторинга метода определения гептила в объектах окружающей среды позволит органам здравоохранения осуществлять профилактическую работу, направленную на снижение уровня заболеваемости населения ряда районов и разработать меры социальной защиты людей, проживающих в подтрассовых районах, на территорию которых падают отработанные ступени ракетно-космической техники.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ВОДОРОДА НА РТУТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО РАСТВОРИМОСТИ В РТУТИ И АМАЛЬГАМАХ

Гладышев В.П., Ковалева С.В., Назаров Б.Ф.

Институт химической экологии Сибирского отделения Международной академии творчества

В электрохимических методах анализа, как и в электрохимии, ртуть принято считать электродом с идеально гладкой поверхностью, нерастворяющим газов, в том числе и водорода. Ртуть, являясь нетипичным металлом, при нормальных условиях растворяет многие вещества неметаллической природы, воду и газы (до 0.2 мл/мл Hg) [1] и поверхностный слой жидкой ртути (порядка 3 атомных слоев) имеет плотность на 5 % меньшую по сравнению с объемной плотностью [2].

Впервые на возможность восстановления ионов водорода с образованием амальгам указывал Я. Гейровский [3]. Экспериментально образование амальгамы водорода при электролизе кислых водных электролитов было установлено Ф. Смитом [4,5]. Эти работы, однако, не получили развития до начала исследований авторов [2,6]. В водных растворах на поверхности ртутного катода возможно протекание нескольких процессов с участием водорода, разрешенных термодинамикой электрохимических систем [7]:

$2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ $\quad E = 0.000 - 0.0591\ pH - 0.0295\ lg\ P_{H2}$ (1)

$H^+ + 2\bar{e} = H^-$ $\quad E = -1.125 + 0.0295\ lg\ \frac{C_{H^+}}{C_{H^-}}$ (2)

$H^+ + \bar{e} = H_1$ $\quad E = -2.106 - 0.0591\ pH - 0.0591\ lg\ P_{H1}$ (3)

$H^+ + \bar{e} + Hg = HgH$ $\quad E = -2.281 - 0.0591\ pH - 0.0591\ lg\ P_{HgH}$ (4)

Реакции (1-3) могут приводить к образованию амальгам, а реакция (4) к диспергированию (распылению) ртути. Так как потенциал электродных систем водорода намного отрицательнее ртути [7], любая форма восстановленного водорода, как это следует из теории сплавов, в системе ртуть-водород должна быть потенциалопределяющим компонентом сплава – амальгамы водорода. Явление электрохимической накачки амальгамы натрия водородом при электролизе растворов хлорида или гидроксида натрия была установлена С.В.Ковалевой [2,6]. Методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии было установлено образование водородсодержащих амальгам s-металлов (Li – Cs, Ca – Ba) при электролизе водных растворов их солей (хлоридов, перхлоратов, сульфатов) и гидроксидов с ртутным стационарным электродом в широком интервале концентраций и температур [2,6]. Обнаружены ранее неизвестные процессы выделения водорода при анодном окислении амальгам s-металлов, приводящие к увеличению объема амальгамного анода [8], возникновение периодических структур и автоколебательные процессы с частотами 1-2 Гц [2,9]. Три потенциалопределяющих компонента водородсодержащих амальгам идентифицированы как

амальгамы атомарного водорода H(Hg) (аналогично амальгамам s-металлов), амальгамы гидридного водорода HM(Hg) и молекулярного водорода H_2(Hg).

В условиях ИВА с ртутным пленочным электродом на серебряной подложке для всех s-металлов обнаружены четыре анодных пика тока, потенциалы которых хорошо коррелируют с потенциалами окисления выше описанных водородсодержащих амальгам, определенными по J-E и E-t кривым для ртутного стационарного электрода и рассчитанными по (1-3) [7]. Высоты пиков тока на ИВА кривых соответствующих H(Hg) , HM(Hg) и H_2(Hg) при потенциале предэлектролиза –2.2 В (х.с.э.) соотносятся как 100:1:10. На основании кулонометрических расчетов по площадям под пиками токов окисления водородсодержащих амальгам оценено содержание различных форм водорода в ртути при 20 ^{0}C, мас %: атомарного $W(H) = 10^{-5} \div 10^{-4}$, гидридного $W(H^-) = 10^{-7} \div 10^{-3}$ и молекулярного $W(H_2) = 10^{-8} \div 10^{-5}$. Эти величины являются стационарными и зависят от потенциала предэлектролиза, концентрации и природы электролита, температуры. При учете того, что в металлической ртути могут протекать фарадеевские процессы [8], возможно восстановление воды, растворенной в ртути с образованием амальгамы водорода (или гидрония).

Литература

1 Гладышев В.П. // ЖОХ. 1994. Т. 64. N. 4. С.545
2. Ковалева С.В. // Вестник ТГПУ. 1998. Вып. 2. С.70.
3. Heyrovsky J. //Trans. Faraday Soc.1924. V. 19. P. 785.
4. Smith F.R., Wells A.E. // Nature. 1967. V. 215. N 5706. P.1165.
5. Smith F.R., Heintze H.U. // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. N 1. P. 203.
6. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // ЖОХ. 1995. Т. 65. N. 10. С.1761.
7. Pourbax M. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris. 1963.
8. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. N. 10. С.1753.
9. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // ЖОХ. 1997. Т. 67. N. 10. С.1743.

МЕТОД ПРОГРАММНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПЛОХОВЫРАЖЕННЫХ ПИКОВ ТОКА

Горобец А.И., Давлетчин Д.И., Салихджанова Р.М.-Ф.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
Московская государственная текстильная академия

Основным показателем вольтамперометрических установок последнего поколения является автоматизация обработки аналитического сигнала с использованием вычислительной техники. Причем большой интерес представляет снижение нижнего предела определяемых концентраций за счет оригинальных методов обработки вольтамперограмм. К числу этих методов следует отнести выделение и обработку плоховыраженных пиков тока на вольтамперограммах вида 1-ой производной. Плоховыраженный пик получается, если концентрация

одного деполяризатора много больше другого и остаточный ток первого деполяризатора перекрывает малый ток второго (рис. 1), что затрудняет идентификацию пика второго компонента.

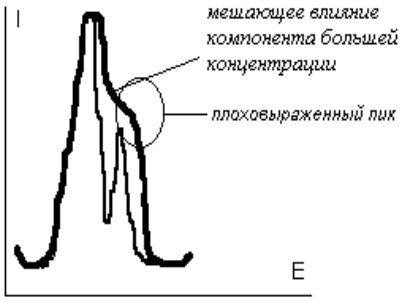


рис.1. Плоховыраженный пик на вольтамперограмме вида 1-ой производной

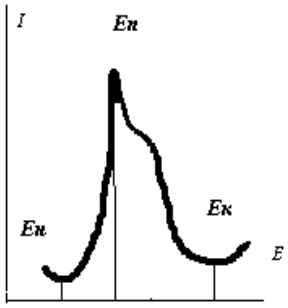


рис.2. Выделение выраженных вида пиков на вольтамперограмме

Нами был разработан алгоритм программного выделения плоховыраженных пиков тока на склонах сопутствующего компонента большой концентрации. На первом этапе производится разметка вольтамперограммы явно выраженных пиков тока и потенциалов начала и конца восстановления/окисления электрохимически-активного вещества (ЭХАВ) по авторской оригинальной методике. В результате вольтамперограмме выделяются характерные потенциалы Ен, Еп, Ек. Для проверки наличия на склонах обработанного таким образом пика плоховыраженного сигнала другого ЭХАВ проводится дифференцирование вольтамперограммы. Признаком Отсутствия плоховыраженного пика на склонах пика тока является наличие одного Пика на дифференцированной кривой в каждом из диапазонов 1,2. (рис.3). Если количество пиков в диапазонах 1 или 2 больше 1, то делается вывод о том, что на склоне находится плоховыраженный сигнал ЭХАВ. Локальные минимумы после пиков min1,min2 будут соответствовать соответственно началу и концу проявления плохо выраженного сигнала ЭХАВ.

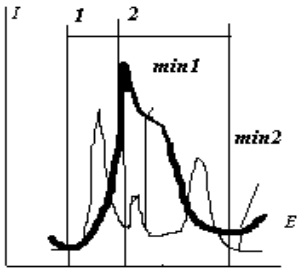


рис.3. Обнаружение плоховыраженного пика тока ЭХА

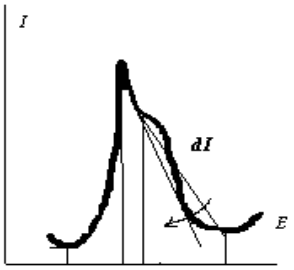


рис.4. Возможная ошибка при построении касательной по ранее найденным критическим точкам

Следующий этап обработки - построение касательной к плоховыраженному сигналу ЭХАВ для расчета его высоты. Из рисунка 4 видно, что возможен вариант построения касательной к пику тока , при котором возникает ошибка dI вычитания сигнала фона. Это явление может наблюдаться как на левом склоне пика тока, так и на правом склоне в

зависимости от влияния фона.(асимметрии пика тока). Учет этого влияния выполняется следующим образом:

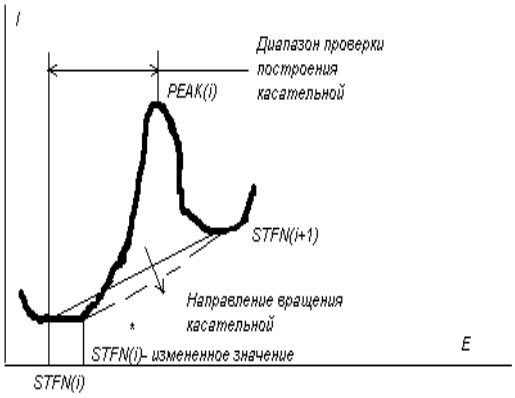


рис.5. Коррекция построения касательной к пику тока для учета влияния фона

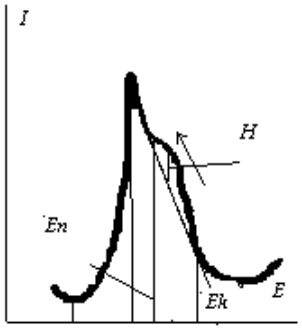


рис.6. Поиск и построение высоты плоховыраженного пика тока ЭХАВ

Касательная - локальна для выбранного пика тока. Это прямая , соединяющая начало и конец восстановления деполяризатора. С учетом фона начало и конец будут корректироваться с использованием нашего метода. Коррекция построения касательной начинается с построения отрезка [STFN(i), STFN(i+1)]. Далее на левом склоне на диапазоне [STFN(i),PEAK(i)] корректируется значение потенциала STFN(i) с учетом следующего условия: Пусть $F_1(E)$ - это функция касательной на отрезке [STFN(i),STFN(i+1)], а $Mn_{общ.}$ - функция тока на этом же отрезке. Значение STFN(i) корректируется до значения STFN*(i) (рис.5) до выполнения следующего условия:

$$F(E_i) \geq F_1(E_i) \qquad (1)$$

где $i = \overline{0,n}$

В данном случае E_0, E_n - соответственно потенциалы STFN(i) и PEAK(i).

В результате проведенной обработки находится потенциал STFN*(i) , отражающий реальное начало восстановления деполяризатора. Далее строится отрезок, соединяющий точки STFN*(i) и STFN(i+1). Последним этапом выделения плохо выраженного пика тока ЭХАВ является поиск и построение высоты пика тока. Критерием правильности построения является следующий: Для диапазона потенциалов {En, Ek} H=H max.

Таким образом высота строится в каждом дискрете на указанном выше диапазоне потенциалов и максимальная высота выбирается за истинную. Описанный выше алгоритм формализован и включен в программное обеспечение автоматического полярографов ПЛС-2А

УНИВЕРСАЛЬНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ БАЗА ДАННЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК АНАЛИЗА

Горобец А.И., Дербаши И.И., Давлетчин Д.И.,
Петрова Н.Я., Салихджанова Р.М.-Ф.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
Московская государственная текстильная академия

Разработана универсальная автоматизированная база данных вольтамперометрических методик анализа, включающая более 750 методик . База содержит материал из литературных источников, ГОСТов, НДФ и методик , прошедших ведомственную аттестацию.

Материал представлен в базе данных в двух формах: табличной и полной. В табличной части базы содержатся основные определяющие показатели методики: объекты анализа и определения , состав рекомендуемого электролита , потенциал пика тока или потенциал полуволны, рекомендуемый вольтамперометрический режим, тип ИЭ, перечень мешающих компонентов, полнота информации в базе, относится ли методика к аттестованной, литературная ссылка. Таблицы составлены на русском, английском, французском , немецком и арабском языках. Табличная часть базы позволяет быстро ее просмотреть, выбрать требуемую информацию по определяющим одному, двум, трем и т.д. признакам, а в случае необходимости

обратиться к описанию полной методики согласно источнику на языке оригинала . Объекты анализа объедены в следующие рубрики: геология, минералы и вытяжки, металлы и сплавы, полупроводниковые материалы и монокристаллы, вода (питьевая, природная и сточная), пищевое сырье и продукты питания, фармацевтика и фармпрепараты, почвы, медицина, химические вещества, биополимеры (полимеры и биопродукты), воздух и прочее.

Имеется возможность автоматического пополнения базы данных новой информацией через сеть Интернент , используя удаленный доступ к серверу разработчика или пополнять материалами, которыми располагает оператор, так, что ее объем может расти практически без ограничений . В базу включены так же методики, содержание которых авторами не раскрывается по коммерческим причинам. В этом случае в разделе с табличным материалом приводятся обьекты анализа и определения и координаты владельца данной методики. База используется как отдельно так и в составе экспертной системы автоматизированных вольтамперометрических анализаторов типов ПУ-1М, ПЛС-1М, ПУ-2 и ПЛС-2А. В случае использования с ПЛС-2А применяется Windows 9*,NT версия базы данных

КРИТЕРИИ ВЫБОРА РТУТНОГО КАПАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОДА В МЕТОДАХ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гороховская В.И., Климова Л.И.

Казанский государственный технологический университет

Выбор ртутного капающего электрода в методах вольтамперометрии с использованием стробирования и временной селекции сигнала, например в ВПТ-П, основан на строгих временных критериях :

- период капания ртути t задается с условием $2/3t<t_{зад}<t$,
- параметр скорости истечения ртути m, г/с задается R - радиусом внутреннего отверстия капилляра:
$ml/h_{Hg} = 4{,}683.10^{6} R^{4}$ при $R = (3{,}0\pm0{,}5).10^{-3}$ см,
- значение m в соответствии с R, h_{Hg}, l,
-фактор сферичности через $y = t^{1/6} / m^{1/3}=1{,}0\pm0{,}1$.

В таблице приведены характеристики двух рабочих электродов (Э-1 и Э-2) и их влияние на токи пиков обратимого диффузионного процесса (Cd(П), HCI 0,2М) и каталитического тока Брдички (Co(П)-NH_3-цистин) при максимальном заполнении поверхности электрода адсорбированным веществом . l=10 см. В последней строке приведены рекомендации Баркера (l= 14 - 16 см).

Электрод	m, мг/с	t, с	mt, мг	$t_{зад}$, с	$mt_{зад}$, мг	$R.10^{3}$, см	h_{Hg}, см	ml/h, мг/с	i_p^{Co}, мкА	$i_p^{Co\text{-цис}, lim}$, мкА
Э-1	2,1	3,2	7,0	2	4,3	3,1	50	0,4	66	27
				1,5	3,2				54	19
Э-2	1,4	6,6	9,1	3	4,2	2,8	50	0,3	65	13
				2	2,8				49	7
Э-Б	1,7	4,5	7,7	3	5,1	3,0	70	0,36	(73)	-

Как видно из табл. для обратимых процессов могут быть выбраны оба электрода. Для каталитических токов предпочтение следует отдать электроду Э-1. Но причина не столько в значении m, сколько в различии скоростей заполнения поверхности электрода адсорбированным веществом.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ТРЕУГОЛЬНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА НА СЕРЕБРЯНОМ И ГАЛОГЕНИДСЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Гороховский В.М.

Казанский институт фотоматериалов, г. Казань.

/1/ Изучены электрохимические процессы катодного восстановления Ag^+ в растворах химически реагирующих веществ (аммиак, никельцианид, тиосульфат) на угольнопастовом (УПЭ) и стеклографитовом (СГЭ) электродах. /1а/ При анодно-катодной развертке потенциала проведена регистрация только анодных пиков Ag из растворов НЦ и ТС. В растворах аммиака регистрируются анодно-катодные пики Ag. /2/ Изучено анодное окисление Ag, выделенного в /1/ на подложку УПЭ или СГЭ, в растворах Cl^-, Br^-, I^-. Показано химически и электрохимически, что все первоначально образованное в /1/ на поверхности УСЭ(СГЭ) Ag в анодной стадии превращается в AgHal. /2а/ Изучено анодное окисление массивного Ag - Э в растворах Cl^-, Br^-, I^- и других веществ (тиоцианат, ТС, тиомочевина, тиосемикарбазид, этилксантогенат), адсорбирующихся на Ag и комплексующих с Ag^+. /3/ Только для AgHal выделенной в /2/, при К-А развертке потенциала регистрируются К-А пики. При этом токовые характеристики (Q, мкК) отвечают образованию на Э фазовой пленки с числом молекул AgHal, соответствующему МС покрытию. ЭХ параметры процесса (потенциалы и токи пиков, к-ты Семерано) свидетельствуют, что ЭВ AgCl и в большей степени ЭВ AgBr на УПЭ(СГЭ) контролируются скоростью переноса заряда. /4/ Изучены особенности ИВА с УПЭ-AgHal /МК AgHal (Cl^-, Br^-, I^-)/ в нейтральных растворах фона и в растворах с активными добавками (Br^-, NH_3, ПЭГ, желатина, фенилмеркаптотетразол). Предложены уравнения потенциалов и токов пиков и другие расчетные характеристики ЭХ процессов на СЭ и AgHal-УПЭ.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ХИМИКО - ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Гороховский А.М., Воробьева Г.С.

Казанский институт фотоматериалов, г.Казань

Электрохимические методы анализа (ЭМА) обеспечивают максимальную информативность, экспресность, точность и возможность компьютеризации на химико-фотографических предприятиях (ХФП): ЭМА неорганического, органического и полимерного сырья, определение фотографически активных веществ (ФАВ) в сырье (металлы, окислители, восстановители, ПАВ), ЭМА технологических растворов и добавок в фотографические эмульсии, (химические и спектральные сенсибилизаторы, стабилизаторы, антивуаленты, смачиватели, дубители и др.), ЭМА

фотографических материалов и магнитных лент, твердофазная вольтамперометрия галогенидов серебра, ЭМА проявляющих веществ и добавок в обрабатывающих составах, ЭМА серебра в растворах обработки технологических промывных и сточных водах , шламах, ЭМА фотографической желатины и ее полимерных композиций, ЭМА в экологическом контроле. Авторами и сотрудниками аналитической лаборатории КИФ разработано > 50 ЭМА, в основном, с использованием отечественных приборов : ППТ - 1, ПУ - 1 (Салихджанова Р-М.Ф.) и серии приборов ЭЛП (Р.Ш.Нигматуллин, М.Р.Вяселев и др.). Компьютеризация ЭМА позволяет сократить трудозатраты от 3 до 30 раз, повысить скорость, точность и чувствительность анализа. Возрождение и дальнейшее развитие Российских ХФП невозможно без использования компьютеризированных ЭМА.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ЦЕЛЯХ ВЫЯСНЕНИЯ ПРИЧИНЫ КОРРОЗИИ ФОТОЭМУЛЬСИЙ

Гороховский В.М., Сидоров Ю.Д., Ли Н.И., Воробьева Г.С.

Казанский институт фотоматериалов, г. Казань.

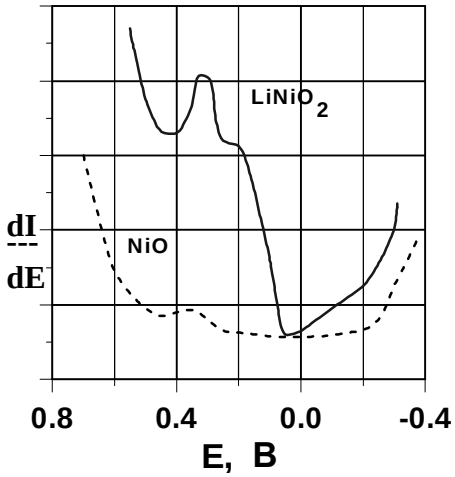
Исследована причина коррозии длительно хранившейся в контейнерах из нержавстали застуденненной галогенидосеребряной рентгенэмульсии. Выполнен анализ: фотографический, химический, микрохимический, физико-химический, включая ЭМА, образцов эмульсий, ее компонентов, а также материала и поверхности контейнеров, в которых хранилась эмульсия. При наличии кислорода в составе эмульсии последующие процессы коррозии ведут к образованию оксида железа(II) ржавчин, как на поверхности контейнера, особенно в его щелях (щелевая коррозия), так и в обьеме эмульсии (образования «каверн»). В составе тела «каверны» идентифицировано металлическое серебро и оксид железа (III). Механизм двухмерных кольцевых образований (типа колец Лизеганга) на поверхности дна контейнера и слоистых «каверн» в эмульсии идентифицирован по А. Винфи, как организующие центры химических волн в дву - и трехмерных средах - «пейсмейкеры» (реверберaторы) кольцевых структур. Сделан вывод о наличии электрохимической коррозии, которая приводит к появлению на границе металл/ эмульсия металлического серебра (вуалирование эмульсии) - катодный процесс и накоплению в объеме эмульсии ионов двух - и трехвалентного железа - анодное растворение металла контейнера, последующему дублению и синерезису эмульсии.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА В НИКЕЛАТЕ ЛИТИЯ

Горшков В.С., Карелина В.В., Келлерман Д.Г.,
Курбатов Д.И., Янченко М.Ю.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
620219, Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

Как показано в работе [1], соединения $LiMeO_2$, где Me – d-элемент, являются удобными модельными объектами для исследования валентного состояния кислорода. В последнее время появились указания на то, что кислород в твердых растворах типа $Li_xNi_{1-x}O$ ($0<x<0,5$) может находиться в виде иона O^- [2]. Также для $LiNiO_2$ было показано, что замещение иона Ni^{2+} в NiO ионами Li^+ приводит к дыркам в *O2p* полосе, а никель остается двухзарядным. С другой стороны, для $LiCoO_2$ и $LiFeO_2$ замещение ионов 3d переходного металла ионами лития ведет к образованию Co^{3+} и Fe^{3+} соответственно [3]. С целью получения дополнительной независимой информации нами было проведено исследования электрохимического поведения $LiNiO_2$ в кислых, нейтральных и щелочных средах с использованием угольно-пастового электроактивного электрода (УПЭЭ). Определено, что наиболее информативные кривые получаются при использовании щелочных фонов. В области +0,4 – +0,2 В для $LiNiO_2$ наблюдается резкое возрастание тока восстановления хемосорбированного кислорода, сам же пик раздваивается, это явление отсутствует для $LiCoO_2$ и NiO (см. рис.). Ранее подобное явление было отмечено авторами [4] для ВТСП–материалов, и приписано наличию O^-. По данным рентгеновских фотоэлектронных спектров было оценено количество дырок, присутствующих в $LiNiO_2$. На одном кислородном атоме локализовано 0,35 дырок. Следовательно, сравнивая полученные нами данные по электрохимическому восстановлению сложных оксидов $LiMeO_2$ с имеющимися мы можем предположить, что различие в потенциалах восстановления кислорода связано с изменением его валентного состояния.



Литература

1. V.R.Galakhov, E.Z.Kurmaev, St.Ulenbrock, M.Neumann, D.G.Kellerman, V.S.Gorshkov//Solid State Commun. V.95. N.6. P.347-351.
2. P.Kuiper, K.Kruizinga,J.Ghijsen, G.A.Sawatzky, H.Verweij//Phys. Rev. Lett. N.622. 1989. P.221.
3. R.J. Lad, V.E.Henrich. //Phys. Rev. **B**. 1989.**V.39.** P. 13478.
4. И.Г.Васильева, Ф.Захарчук //Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1994. Т.7. №.7. С.1269.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА УЧАСТИЯ ФЕРМЕНТА РАСТВОРИМОЙ ГУАНИЛАТЦИКЛАЗЫ В ПРОЦЕССАХ РЕАКТИВАЦИИ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ

Григорьев Н.Б., Данилов А.В.

ГНЦ РФ "НИОПИК"

Процессы дефосфорилирования, играющие важную роль в реактивации холинэстеразы (ХЭ), ингибированной фосфорорганическими соединениями (ФО), возможно, связаны с активацией гуанилат-циклазы оксидом азота (NO).

ХЭ осуществляет ферментативный гидролиз ацетилхолина (АХ), являющего-ся медиатором нервных импульсов. В начальной стадии взаимодействия АХ с ХЭ происходит ориентирование триметиламмониевого (катионного) конца молекулы АХ на анионном участке активного центра фермента за счет карбоксильной группы аспарагиновой кислоты. Последующее ориентирование молекулы АХ на оптимальном расстоянии от остатка серина приводит к ацетилированию фермента по гидроксилу серина. Завершается процесс деацетилированием фермента и вос-становлением его первоначальной структуры. ФО-ингибиторы ХЭ отчасти имитируют реакцию АХ с ХЭ. Взамодействие ФО с ХЭ сводится к фосфорилированию гидроксила серина (что подобно ацетилированию). Однако завершающая стадия - дефосфорилирование – протекает медленно.

Согласно современным представлениям сущность действия реактиваторов состоит в дефосфорилировании ингибированной ХЭ за счет нуклеофильной атаки реактиватора на фосфорилированный гидроксил серина в активном центре фермента и восстановлении ее первоначальной активности.

В данной работе с применением метода полярографического детектирования NO в виде нитропруссид-аниона показано, что исследованные реактиваторы ГЦ (гидроксиламин, 1,1`-триметилен-бис-(4-пиридинальдоксим-)бромид, 2-пиридин-альдоксим, 2- и 4-пиридинальдоксимметилйодид) являются донорами ГЦ. Можно предположить, что в процессе реактивации ХЭ реактиватор может выполнять двойную функцию: 1) оказывать нуклеофильную атаку на фосфорилированный гидроксил остатка серина в активном центре ингибированной холинэстеразы и 2) благодаря способности генерировать NO - активировать РГЦ, что приводит к накоплению цГМФ. Оба процесса будут способствовать дефосфорилированию ингибированной холинэстеразы и восстановлению активности фермента.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Григорьев Н.Б., Салихджанова Р.М.-Ф.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики. (технический университет), Государственный научный центр НИОПИК

Аналитическим сигналом в вольтамперометрии является зависимость тока электрохимической реакции восстановления или окисления или адсорбционного тока от потенциала на индикаторном электроде. В постояннотоковой вольтамперометрии (ВП) и нормальноимпульсной вольтамперометрии (НИВ) зависимость имеет форму ступени, обычно называемой волной. В других методиках, например, при электрическом дифференцировании волны тока, при применении быстрой развертки напряжения в сочетании с ВП, при измерении разностного тока двух соседних импульсов в НИВ (производная НИВ), в вольтамперометрии переменного тока и дифференциальной импульсной вольтамперометрии зависимость имеет пиковую форму. Неоднократно указывалось, что пиковая форма являлась наиболее выгодной для выделения сигнала малого уровня и повышения селективности. Пиковая форма вольтамперометрии оказывается также весьма полезной в ряде случаев, в частности, в следующих:

- При представлении возможностей фоновых электролитов для определения различных веществ в виде спектров. При этом пик тока условно представляется в виде треугольников с основанием, соответствующим началу и концу вольтамперограммы и высотой, равной пику тока вещества с одной и той же концентрацией. Такая диаграмма наглядно представляет форму вольтамперограммы, по которой можно судить об обратимости электрохимического процесса, о количестве электронов, участвующих в реакции; стадийность прохождения электрохимической реакции.
- При представлении электрохимического поведения органических веществ, содержание нескольких электрохимических активных функциональных групп, каждая из которых характеризуется своим аналитическими сигналом - пиком тока, проявляющимся при определении потенциала. В результате создается возможность представлять органическое вещество в виде спектра, соответствующего его электрохимически активным функциональным группам. Эти спектры могут использоваться для идентификации органических веществ, например, лекарственных препаратов.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ NO-ГЕНЕРИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Григорьев Н.Б., Левина В.И., Чечекин Г.В., Данилов А.В., Хмельницкая Е.Ю.

ГНЦ РФ «НИОПИК»

Открытие эндогенного NO, продуцируемого эндотелиальными клетками кровеносных сосудов, и установление идентичности NO эндотелиальному релак-сирующему фактору (EDRF) стимулировало разработку новых лекарственных средств, в основном - вазодилататоров, действие которых основано на генерации экзогенного NO в процессе метаболизации.

Существующие в настоящее время методы индентификации NO (ЭПР, спектрофотометрия, хемилюминесцентный метод) не дают представления о ме-ханизмах генерации NO в процессе биотрансформации потенциальных лекарств.

Для одновременного детектирования NO и установления возможного механизма его образования in vivo на основании экспериментов in vitro был раз-работан ряд модельных методов с использованием полярографии на ртутном ка-пельном электроде. Полученные результаты сопоставлялись с данными биохими-ческих испытаний на активацию фермента растворимой гуанилатциклазы (рГЦ) и с фармакологическими испытаниями на спазмолитическую активность.

Сущность первого метода, применимого при восстановительном ме-ханизме генерации NO, состоит в анализе постояннотоковых катодных по-лярограмм, фиксирующих выделение NO в результате электрохимического восстановления потенциального донора NO. Типичными представителями данного класса соединений являются нитроэфиры (нитроглицерин, моно- и ди- нитросорбиды, эринит), при электрохимическом восстановлении которых происходит расщепление нитроэфирной связи, и вторая волна фиксирует восстановление высобожденного нитрита:

$RONO_2+2e+H_2O \rightarrow ROH + NO_2^- + OH^-$;

$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2$, $HNO_2 + e \rightarrow NO + OH^-$.

В настоящее время предполагается, что для некоторых нитроэфиров, в частности, нитроглицерина, генерация NO происходит при участии эндогенных тиолов (цистеина, глутатиона):

$RONO_2 + 2R`SH \rightarrow ROH + R`SSR` + NO + H_2O$

Второй способ поиска соединений, генерирующих NO при восстанови-тельных превращениях, состоит в исследовании вышеприведенной реакции в ам-перометричесом режиме. Фиксируется уменьшение во времени анодной волны окисления тиола и возрастание катодной волны восстановления дисульфида в за-висимости от pH. Рассчитанная на основании этих данных эффективная констан-та скорости

может служить мерой легкости высвобождения NO в ряду соедине-ний данного класса.

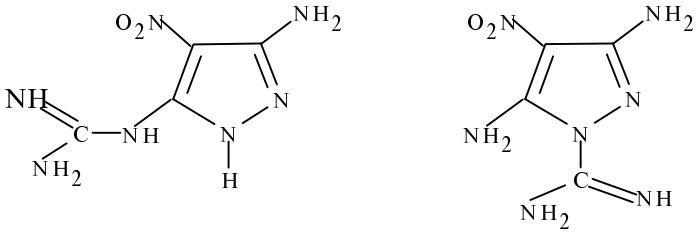
Еще один метод непрямого полярографического исследования способнос-ти соединения генерировать NO при восстановительных превращениях основан на реакции с ферроцианидом калия:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + X \xrightarrow{H^+} [Fe(CN)_6]^{3-} + Y + NO_2^-;\quad NO_2^- + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_5NO]^{2-} + CN^-.$$

В результате данной реакции NO-доноры образуют полярографически ак-тивный нитропруссид-ион (НП-ион), о появлении которого свидетельствуют 2 ха-рактерных пика на ифференциально-импульсной или переменнотоковой поляро-грамме.

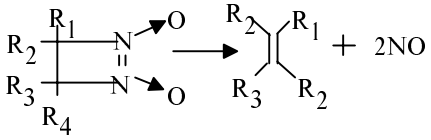
Применимость описанных методов была подтверждена на примере произ-водных N-нитропиразолов (синтезированных в ИОХе). Оказалось, что механизмы химического и электрохимического восстановления N-нитропиразолов и нитро-эфиров сходны, на основании чего было предположено, что данные соединения должны активировать рГЦ и обладать спазмолитическим, антигипертензивным и антитромботическим действием, что и подтвердилось на практике.

Весьма интересны производные 4-нитропиразола:



при электрохимическом и химическом восстановлении которых, как и в случае производных N-нитропиразолов, происходит отщепление нитрогруппы вместо обычного ее гидрирования. В результате реакции с ферроцианидом калия образу-ется НП-ион Данные соединения также активируют рГЦ и обладают антигипер-тензивными свойствами.

По другому механизму генерируют NO производные 1,2-диазетин-1,2-ди-N-оксиды, синтезированные в Новосибирском ИОХе. Данные соединения элек-трохимически восстанавливаются с образованием производных бис-гидроксил-амина, однако при термическом гидролизе возможна генерация оксида азота по схеме:



О протекании реакции судили по появлению после прогрева волны восстановления нитрит-иона ($2NO + O_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$)

Полярографически, по изменению предельного тока после выдерживания исследуемых соединений при различных температурах,

.были определены их эф-фективные константы нестойкости[$K=i^{t}_{пр}/i^{25}_{пр}$]. Для 7 производных 1,2-диазетин-1,2-ди-N-оксидов с различными R_1-R_4 наблюдалась удивительная корреляция между величиной К с одной стороны и активацией рГЦ, степенью ингибирования агрегации тромбоцитов, а также со спазмолитическими и антигипертензивными свойствами с другой стороны.

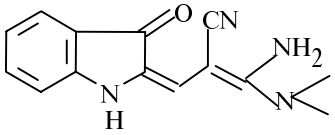
Определение возможности генерации NO при окислительных превращени-ях проводилось по методу, сходному с методом химического восстановления фер-роцианидом калия. В этом случае восстановитель $K_4[Fe(CN)_6]$ заменяется на окислитель $K_3[Fe(CN)_6]$, и протекают следующие реакции:

$$X + [Fe(CN)_6]^{3-}. \xrightarrow{OH^-} Y + [Fe(CN)_6]^{4-} + NO,$$

$$2NO + 1/2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2\,NO_2^- + H_2O,$$

$$NO_2^- + [Fe(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{H+} [Fe(CN)_5NO]^{2-} + CN^- .$$

Первоначально метод был испытан на известных донорах NO гидроксиламине и молсидомине (первом антигипертензивном препарате, действие которого связано с выделением NO при окислении). С помощью данного метода была доказана ге-нерация NO при окислении оксимов, гидроксамовых кислот, амидинов и указан-ных выше производных 4-нитропиразола, что также было подтверждено биохими-ческими и фармакологическими испытаниями. Особо следует отметить выделе-ние NO при окислении диендиаминовых производных индолинона-3, в которых имитируется электронное строение гуанидиновой группировки - источника эндогенного NO:



КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ЗАДАЧ В МЕТОДЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ТВЁРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Гунцов А.В.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

Анализируются процессы роста и растворения малых количеств осадка на твёрдом индифферентном электроде. Квазистационарным методом решены основные задачи о росте и растворении дифузионно-невзаимодействующих зародышей осадка. Получены уравнения вольамперных кривых для обратимого и необратимого электродных процессов электрорастворения зародышей осадка. Выведены уравнения для тока и потенциала пика вольтамперной кривой. Ток пика пропорционален количеству осадка на электроде. Получены уравнения для количества накапливаемого на электроде осадка для обратимого, необратимого и квазиобратимого электродных процессов.

Полученные результаты качественно описывают многочисленные экспериментальные данные: зависимости тока пика $J_п$ и количества электричества Q от параметров стадии электронакопления – концентрации ионов в растворе, потенциала и времени предэлектролиза.

Проанализированы процессы образования и растворения трудно и малорастворимых соединений с учётом диффузии катионов внутри твёрдой фазы осадка и диффузии анионов в растворе электролита для обратимого электродного процесса. Рассмотрены случаи роста осадка в виде зародышей и в виде сплошной плёнки. В обоих случаях количество электричества Q зависит от произведения растворимости соединения осадка. Зависимости Q от параметров стадии электронакопления соответствуют экспериментальным данным изученных нами систем и данным других авторов.

Полученные уравнения позволяют полуколичественно описывать экспериментальные данные. Для полного количественного описания эксперимента необходимо знать количество зародышей на электроде, их распределение по площади электрода и их распределение по размерам. Для этого необходимо привлекать электронно-микроскопическое исследование начальных стадий образования осадка на электроде в условиях метода инверсионной вольтамперометрии.

ТЕОРИЯ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ НЕСКОЛЬКИХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гунцов А.В., Захаров М.С.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

В методе катодной инверсионной вольтамперометрии в стадии электронакопления в присутствии в растворе нескольких анионов (например, Cl^-, Br^-) на индикаторном металлическом электроде (например, серебряном) возможно осаждение нескольких малорастворимых соединений, при электрорастворении которых катодные пики накладываются друг на друга. Этот случай имеет значение при определении общего содержания галогенид-ионов в растворе. Уравнение для тока в максимуме катодной поляризационной кривой имеет вид:

$$J_{\max} = \frac{2}{9}\pi z G N f\omega \left(\frac{L_1 \cdot L_2}{C_1 \cdot C_2 \cdot G}\right)^{\frac{1}{2}} \left[(C_1 + C_2) - \frac{(L_1 + L_2)e^{-fh}}{G} \cdot \left(\frac{C_1 \cdot C_2 \cdot G^2}{L_1 \cdot L_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2Дt}{G}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (1),$$

где L_1, L_2 – произведения растворимости первого и второго малорастворимого соединений; C_1, C_2 – концентрации первого и второго анионов в растворе; $G = \frac{1}{V_m}$; V_m – мольный объём твёрдой фазы осадка; N – количество зародышей малорастворимого соединения на электроде; ω – скорость изменения потенциала электрода; $f = \frac{zF}{RT}$. Рассчитанные по уравнению (1) зависимости $J_{max}=f(C)$, имеют прямолинейный характер и подтверждены экспериментально.

Уравнения для потенциала максимума (E_{max}) катодной поляризационной кривой имеет вид:

$$E_{\max} = E_p + \frac{1}{f}\ln\frac{2}{3}f\omega t + \frac{1}{f}\ln\left[\left(\frac{C_1 + C_2}{L_1 + L_2}\right)\left(\frac{L_1 \cdot L_2}{C_1 \cdot C_2}\right)e^{-fh}\right] \quad (2),$$

где E_p – равновесный потенциал системы; t – время электронакопления осадка малорастворимого соединения на электроде; h – перенапряжение процесса электрорастворения осадка на электроде. При $e^{-fh} \approx 0$ уравнение (2) приводится к виду:

$$J_{\max} = K\sqrt{L_1 \cdot L_2} \quad (3), \text{ где } K = \frac{K_1}{(C_1 \cdot C_2)^{\frac{1}{2}}} \cdot (C_1 + C_2)^{\frac{3}{2}}.$$

При $L_1 \gg L_2$

$E_{max} = const + \frac{1}{f}L_2$ (4), т.е. с увеличением произведения растворимости потенциал максимума смещается в электроположительную область, что подтверждается экспериментом.

РОСТ И РАСТВОРЕНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОСАДКА НА ТВЁРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ ДЛЯ УСЛОВИЯ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Гунцов А.В., Захарова О.М.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

Нами получено уравнение для количества осадка на электроде в виде объёмных трёхмерных полусферических зародышей для обратимого процесса электронакопления осадка на поверхности твёрдого индифферентного электрода:

$$Q = \frac{2}{3} zFC_T \cdot \pi \cdot \left[\frac{2D_A \cdot C_{OA}}{C_T} \left(1 - e^{-f\eta}\right) t + \frac{D_K \cdot C_{OK}}{C_T} \left(1 - \frac{L \cdot e^{f\eta}}{C_{OA} \cdot C_{OK}} \right) t \right]^{\frac{3}{2}} \quad (1),$$

где $C_T = \frac{1}{V_m}$; V_m – мольный объём вещества осадка;

$f = \frac{zF}{RT}$; L – произведение растворимости.

Уравнение (1) учитывает диффузию катионов внутри зародыша и диффузию анионов в растворе электролита.

Получено уравнение вольтамперной кривой растворения зародышей осадка. Оно имеет вид:

$$J = \frac{3}{2} \pi z F \cdot C_T \cdot \left\{ R_o^2 - \frac{2D_A \cdot C_{OA}}{C_T} \left[\frac{1}{f\omega} \left(e^{f\omega t} - 1 \right) - t \right] - \frac{2D_K \cdot C_{OK}}{C_T} \left[\frac{L\left(e^{-f\omega t} - 1\right)}{f\omega C_{OA} \cdot C_{OK}} + t \right] \right\}^{\frac{3}{2}} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \left[- \frac{2D_A \cdot C_{OA}}{C_T} \left(e^{f\omega t} - 1 \right) \right] - \frac{2D_K \cdot C_{OK}}{C_T} \left[\frac{L \cdot e^{-f\omega t}}{C_{OA} \cdot C_{OK}} + 1 \right] \right\}, \quad (2)$$

где R_0 – первоначальный радиус зародыша; ω – скорость развёртки потенциала.

На основе уравнений (1) и (2) были рассчитаны зависимости тока пика вольтамперограммы J_n и количества электричества на электроде Q от параметров стадии электронакопления: t – времени предэлектролиза; $E(\eta)$ – потенциала предэлектролиза; C_{OA} – концентрации анионов в растворе электролита.

Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными по инверсионной вольтамперометрии солютизона, тиопентана, тетурама и тиофосфамида на серебряном электроде.

Расчёты для тока пика проводились численным способом на ЭВМ путём обсчёта серии вольтамперных кривых для различных значений

какого-либо параметра. Расчёты велись в математическом пакете Mathcad 8.1.

КОСВЕННОЕ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ВИСЯЩЕЙ РТУТНОЙ КАПЛЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Дедов А.Г., Зайцев Н.К., Зайцев П.М., Павлюк А.В., Суслов С.Г.

Российский Государственный Университет Нефти и Газа им. И.М.Губкина,
факультет химической технологии и экологии,
кафедра общей и неорганической химии,
117917, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., д.65.

Формальдегид (ФА) широко применяется в химии полимеров, органическом синтезе, медицине и санитарии и является одним из распространенных загрязнителей окружающей среды. ФА обладает общеядовитым и канцерогенным действием. Для определения ФА в окружающей среде широко применяются полярографические методы анализа. Обычно перед полярографированием удаляют из исследуемого раствора растворенный кислород воздуха путем барботирования через раствор инертного газа, что является мало применимым в условиях внелабораторной практики. Поэтому представляет практический интерес разработка методики полярографического определения ФА без предварительного удаления из раствора кислорода. Использование стационарного ртутного электрода в виде висящей ртутной капли обеспечивает значительное сокращение расхода ртути на одно определение, что может быть полезно для мобильных лабораторий и улучшает экологию рабочего места.

В настоящей работе разработана методика косвенного переменнотокового вольтамперометрического определения формальдегида в диапазоне 0,2 – 15 мг/л в виде его гидразона на стационарной висящей ртутной капле на фоне буферного раствора с pH 5,6±0,4 с большим избытком гидразина (0,01 –0,2 моль/л) без удаления растворенного кислорода. Аналитический сигнал регистрируется с использованием сопряженного с компьютером малогабаритного вольтамперометрического анализатора “ЭКОТЕСТ-ВА”. Предел обнаружения формальдегида для предлагаемой методики составляет 0,2 мг/л.

УЛЬТРАМИКРОЭЛЕКТРОДЫ - ОПЫТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕГИСТРИРУЮЩАЯ АППАРАТУРА, МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Демин В.А., Каменев А.И., Лимин Б.Е., Сидаков А.А.

ЗАО «Алтей-аналит», г.Санкт-Петербург,
МГУ им.М.В.Ломоносова, г.Москва

Апробированы опытные образцы ультрамикроэлектродов (УМЭ) из платины, золота, углеродного волокна с диаметром рабочего пятна 8...10 мкм. Материал изолятора - стекло, присоединительный кабельный разъем типа СР-75.

Учитывая, что площадь рабочей поверхности УМЭ на 5 порядков меньше, чем площадь обычных вращающихся электродов для инверсионной вольтамперометрии, потребовалось разработать измеритель малых токов, позволяющий уверенно измерять токи в диапазоне от единиц пА до десятков нА. Определенные проблемы вызвало требование современной приборной схемотехники - полное управление прибора от компьютера.

В созданном фирмой «Алтей-аналит» вольтамперометрическом анализаторе ВЛА-03 переключение диапазонов тока осуществляется как обычными переключателями, так и электронными коммутаторами. Особое внимание уделено экранированию входных токовых цепей от низкочастотных сетевых помех промышленной частоты 50 Гц и от токов высокой частоты. Для этого использованы как традиционные эквипотенциальные экраны (вплоть до рабочего пятна электрода), так и специальная трассировка шин заземления, питания, токоведущих проводников. Для снижения собственных шумов усилителей питание осуществлялось пониженным стабилизированным напряжением ±5 В. При измерении токов на уровне 10 пА быстродействие ВЛА-03 составляет единицы миллисекунд.

Программное и методическое обеспечение прибора ВЛА-03 (на этапе разработки) заимствовано от анализатора вольтамперометрического ХАН-2, серийно выпускаемого фирмой «Алтей-аналит». Преемственность анализаторов обеспечивалась тем, что оба прибора создавались одним и тем же коллективом разработчиков.

Первые испытания комплекта настроенной аппаратуры показали возможность детального исследования на приборе ВЛА-03 процессов на поверхности УМЭ на уровне пикоамперных токов практически в отсутствие помех. Одной из проблем явилось наличие больших величин остаточного тока на некоторых образцах электродов. Дифференциально-импульсный метод регистрации позволил уменьшить влияние наклона кривых.

Модификация анализатора ВЛА-03 с встроенным микроконтроллером предполагает возможность регистрации пиков тока на

уровне десятков пикоампер при уровне входного сигнала в десятках наноампер.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Демин В.А., Лимин Б.Е.

Фирма "Алтей-аналит", г.Санкт-Петербург

Обсуждаются вопросы создания нового поколения т.н. виртуальных приборов, ориентированных на широкий круг пользователей. Виртуальный прибор позволяет существенно изменять свои функции, используя для этого программные средства.

Виртуальная аппаратура сочетает комбинацию фиксированных аппаратных параметров с гибко задаваемым пользователем программным обеспечением аналитического комплекса. Меняя комплект первичных преобразователей (датчиков) и интерфейсную плату сопряжения, можно создавать приборы различного назначения. При этом необязательно, чтобы все элементы схемы были заключены в один корпус или поставлялись в законченном виде от одного поставщика. В этом случае именно пользователь, а не производитель определяет функциональные характеристики конечного прибора.

В 1997-98 гг. сотрудниками фирмы «Алтей-аналит» разработан и внедрен в производство анализатор вольтамперометрический ХАН-2, который во многом обладает чертами виртуального прибора. Анализатор реализует метод инверсионной вольтамперометрии, обеспечивая измерение концентрации ионов металлов в водных растворах в диапазоне от 1 до 1000 мкг/л. Предел допускаемой относительной погрешности при измерении концентрации кадмя в контрольных растворах в диапазоне от 1 до 500 мкг/л составляет ±20%.

Прибор ХАН-2 работает под управлением IBM-совместимого компьютера (от 386 до Pentium II) и выполняет в автоматическом режиме аналитический эксперимент, предлагая оператору возможные действия.

Программное обеспечение ориентировано на неподготовленного пользователя**:** даже не имея эксплуатационной документации, оператор может работать на приборном комплексе, следуя указаниям программы.

Благодаря простоте обслуживания анализатор ХАН-2 используется в регионах СНГ с различными климатическими условиями (в небольших городах в аккредитованных лабораториях системы Санэпиднадзора, на территориальных станциях защиты растений, в городских и областных ветлабораториях, в геологических организациях и в системе Минрыбпрома). Возможно также применение прибора в учебном процессе, поскольку работа на нем знакомит студентов с современной электроаналитической техникой и методами электрохимического анализа.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Демкин А.М.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Москва

Задача совместного определения платины и палладия существует для многих промышленных и природных объектов. Ее кулонометрическое решение возможно с помощью анодных реакций окисления соединений этих элементов на графитовом электроде. Ранее [1] показано, что миллиграммовые количества платины можно определять кулонометрически в системе Pt(IV) /Pt(II) по реакции окисления Pt(II) до Pt(IV) на углеграфитовом электроде. Кулонометрической методики определения палладия на графитовом электроде по реакции окисления Pd(0) до Pd(II) в литературе нет. В то же время для этой реакции существуют инверсионно-вольтамперометрические методики определения содержаний палладия, меньших на 4- 5 порядков.

В данной работе на основании вольтамперометрического изучения процессов окисления- восстановления в системах Pt(IV)/Pt(II) и Pd(II)/Pd(0) на фоне 1 М HCI + 0,1 М хлористый этилендиамин на углеграфитовом электроде из объемной пористой ткани с геометрической поверхностью ~50 $см^2$, электрод сравнения нас. хлоридсеребряный, найдены оптимальные условия потенциостатического кулонометрического определения платины и палладия при совместном присутствии . Определение проводится по реакциям окисления соединений Pt(II)---->Pt(IV) и Pd(0)---->Pd(II), полученных путем предэлектролиза. Предэлектролиз ведут в течение 10 минут при потенциале - 0,20 В. Затем при нулевом значении потенциала в течение 1 минуты проводят ионизацию водорода, поглощенного палладием в процессе восстановления Pd(II) до Pd(0). Далее последовательно определяют содержание палладия и платины при потенциалах 0,45 и 0,85 В путем 10-минутного электролиза в каждом случае. При этом Pd(II) и Pt(IV) количественно регенерируются в растворе, что позволяет выполнять многократное определение этих элементов из одной порции раствора. Большая разность потенциалов пиков токов реакций окисления Pd(0) и Pt(II), равных 0,55 В и 0,95 В соответственно, позволяет определять пятикратные массовые избытки платины и палладия по отношению друг к другу. В диапазоне 0,2-2 мг погрешность и относительное стандартное отклонение составляют < 0,5%.

Литература

1. Демкин А. М., Кабанова О.Л. // :Журн. аналит. химии,1986. Т.41 . N 1. С. 111.

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ (ВТСП) МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Денисова А.Е., Кабанова О.Л.

Москва. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН.

Ртутьсодержащие ВТСП до сих пор являются лидерами по высоте температуры критического перехода. Актуальна задача определения основных компонентов в образцах ВТСП, особенно легколетучей ртути, с высокой точностью. Метод кулонометрического определения ртути при постоянном потенциале 0,05В на электроде из углеродной ткани в стандартных растворах по реакции Hg(II)→Hg(O), фоновый электролит O,1M HNO_3, разработан нами в работе [1], где при определении 10-30 мг ртути достигнуты погрешность и s_r, равные 0,1%. Выбор условий для определения ртути в присутствии меди ставит свои задачи, т.к. Hg(II) и Cu(II) имеют близкие потенциалы восстановления.

В настоящей работе использовались экспериментальные условия, близкие к [1]. Из вольтамперных кривых восстановления Hg(II) в присутствии Cu(II) следует, что для определения ионов ртути может быть использован диапазон потенциалов 0,1÷0,2В, при более отрицательных потенциалах наблюдается подъем тока, связанный с восстановлением ионов меди. При измерении фоновых показаний в присутствии Cu(II) при потенциале 0,2В наблюдается рост остаточного тока $I_{ост}$ и, соответственно, увеличение суммарного вклада фонового показания $Q_ф$ на величину $Q_ф^* = I_{ост}\, t$. Найдено, что $I_{ост}$ и, соответственно, $Q_ф^*$ зависят от концентрации меди(II) прямолинейно. Опыт показал, что ионы бария в десятикратном молярном избытке не мешают определению. С учетом поправки на фоновые показания для стандартных растворов ионов ртути в этих условиях для диапазона содержаний 8-17 мг Hg(II) получена процентная мера правильности 99,9±0,2 (Sr=0,001, n=4). Для модельных растворов Hg(II) в присутствии Cu(II) и Ba(II) при молярном соотношении Hg:Cu:Ba от 2:5:7 до 1:14:6 для 6-29мг Hg(II) получена процентная мера правильности 100,0±0,1 (s_r=0,001, n=9).

Для уменьшения вклада фонового показания был рассмотрен потенциал определения 0,25В, т.е. несколько положительнее значения потенциала предельного тока реакции Hg(II)→Hg(0). При данном потенциале в фоновых модельных растворах не наблюдается роста остаточного тока с ростом содержания меди. Значение вклада фонового показания уменьшается, снижая нижнюю границу определения ртути до 3 мг. В этих условиях для диапазона содержаний 4-18 мг ртути в стандартных растворах получена процентная мера правильности 100±0,2 (s_r=0,001, n=4). Для модельных растворов Hg(II) в присутствии Cu(II) и Ba(II) при молярном соотношении Hg:Cu:Ba от 1:4:2 до 1:16:10 для 4-18мг Hg(II) процентная мера правильности равна 100,0±0,1 (s_r=0,001, n=5).

При определении ртути в образце ВТСП состава Hg-Ba-Cu-O (синтезирован на химфаке МГУ Михайловой Д.А. и любезно предоставлен нам) было получено содержание ртути в образце (30,52±0,03)% (s_r<0,001, n=3), что хорошо совпадает с результатами, полученными на химфаке МГУ объемным титриметрическим методом, где определено содержание ртути 30,3%.

Литература

1. Денисова А.Е., КабановаО.Л. //Журн. аналит. химии. 1990. Т.45. N6. С.1145.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российской Госпрограммы «Актуальные направления
в физике конденсированных сред» по направлению
«Сверхпроводимость».

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ МЕДИ И БАРИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ СОДЕРЖАНИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА Hg-Cu-Ba-O

Денисова А.Е., Кабанова О.Л.

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН, Москва

Для выяснения корреляции состав-свойства высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в частности, ртутьсодержащих, требуется определение содержания основных компонентов системы. В настоящем сборнике тезисов (см. доклад тех же авторов) приведена разработанная нами методика прецизионного определения ртути в ВТСП с погрешностью 0,1%. В данной работе поставлена задача определения меди и бария с той же по порядку величины погрешностью.

Определение предлагается вести титрованием электрогенерированной на электроде из углеродной ткани этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) с амперометрической индикацией конечной точки титрования (к.т.т.). Генерация ЭДТА производится при постоянном потенциале восстановлением Hg(II) из 0,02М раствора комплексоната ртути. Для получения воспроизводимых результатов призводилась предварительная модификация углеродного генераторного электрода ртутью. Индикация к.т.т. велась по току окисления избытка ЭДТА на индикаторном электроде из углеродной ткани, потенциал индикаторного электрода выбран равным 0,95В. Для определения Cu(II) в качестве раствора фонового электролита выбран 0,1М ацетатный буферный раствор (pH 5,0), потенциал генерации 0,15В. Определение Ba(II) велось в условиях, близких к описанным в [1], при этом pH раствора, в котором ранее была определена медь, доводился до pH 9,0 добавлением аммиака, после чего осуществлялось кулонометрическое титрование бария при потенциале генераторного электрода, равном -0,3В.

Предлагаемая методика была использована при анализе раствора, моделирующего состав ВТСП и содержащего ионы Hg(II), Cu(II) и Ba(II) в молярном соотношении 1:1:2. В этом случае сначала в ацетатном буферном растворе (pH 5,0) производилось определение суммы Cu(II) и Hg(II). Содержание меди находилось по разности между этой суммарной величиной и содержанием Hg(II); последнее было получено отдельно методом потенциостатической кулонометрии. После определения суммарного содержания меди и ртути в тот же раствор добавлялся раствор аммиака до pH 9,0 и проводилось титрование бария. Погрешность определения и воспроизводимость при определении меди и бария в этих условиях не превышала 0,5%.

Литература

1.Денисова А.Е., Кабанова О.Л.//Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. N.6. С.623.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российской Госпрограммы «Актуальные направления
в физике конденсированных сред»по направлению
«Сверхпроводимость».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Дрибинский А.В., Луковцева Н.В., Мочаловский С.Е., Ротенберг З.А.

Институт электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН

Использование микроэлектродов в электрохимических методах анализа представляет несомненный интерес, поскольку при этом обеспечивается повышение скорости массопереноса, быстрое достижение стационарного состояния диффузионного слоя, снижения емкости двойного электрического слоя. Как следствие, отпадает необходимость в создании контролируемого конвективного потока исследуемого раствора, появляется возможность работы по двухэлектродной схеме, в слабопроводящих средах и т.д.

Однако работа с микроэлектродами сопряжена с необходимостью измерения чрезвычайно малых токов и, следовательно, использования специальной высокочувствительной и помехозащищенной аппаратуры. Другой возможностью повышения измеряемых токов является создание ансамблей электрических замкнутых микроэлектродов, каждый из которых работает как отдельно взятый элемент.

Использование подобных ансамблей, разработанных и изготовленных в Институте электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН, позволило изучить влияние параметров метода инверсионной вольтамперометрии с накоплением на величину электроаналитического сигнала.

Найдены оптимальные условия определения в водных и водно-органических растворах катионов цинка, кадмия, свинца, меди, а также их

смесей в широком диапазоне концентраций (от 10 до 2000 мкг/л) с погрешностью 10-15%.

ОСОБЕННОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (ГРДНРЭ): МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА

Дунаева А.А.*, Колычева Н.В.*, Вильке С.**,.Петрухин О.М *

**Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева, 125190, Москва, Миусская пл.,9*

***Университет Мартина Лютера, Институт аналитической химии и химии окружающей среды, D-06217, Мерзебург, Германия*

В рамках современных представлений ГРДНРЭ представляет собой два взаимодействующих между собой двойных диффузионных слоя конечного размера и ведет себя как идеально поляризованная поверхность. Вольтамперометрия на ГРДНРЭ, с одной стороны, позволяет изучать процесс переноса ионов в двухфазных гетерогенных системах, а с другой - развиваетсякак независимый метод анализа. Рабочий интервал потенциалов и емкость двойного электрического слоя определяется, в основном, природой фоновых электролитов. Представленный метод позволяет проводить одновременное селективное определениенескольких ионов из одной пробы за счет изменения величины разности потенциалов, налагаемой на ГРДНРЭ (например, предложенное нами одновременное определение NO_3^- и NO_2^-). Определение ионов металлов данным методом предполагает необходимость выбора ионофора, обеспечивающего необходимые аналитические характеристики метода определения, прежде всего нижний предел обнаружения, динамический диапазон обнаружения и селективность. Нами изучен перенос ионов щелочных и щелочноземельных металлов, индуцированный кислородсодержащими ионофорами (дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6) и ряд производных бензо-15-краун-5 (Б-15-К-5)), а также перенос ионов серебра, индуцированный рядом серусодержащих соединений. При описании полученных результатов рассматривались два модельных подхода: модель распределения металла и модель распределения ионофора. Предложены методики совместного определения ионов K^+ и Na^+ с использованием Б-15-К-5, определения ионов Ag^+ с использованием серусодержащих соединений и определения ионов K^+ и Rb^+ с использованием ДЦГ-18-К-6. Последний ионофор был также использован при определении ионов щелочных металлов методом проточно-инжекционной амперометрии.

Работа выполнена при поддержке Российским Фондом Фундаментальных Исследований
(проект РФФИ №97-03-33359а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ В ВЭЖХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

ЕВГЕНЬЕВ М.И.[1], БУДНИКОВ Г.К.[2]

Технологический университет[1], Университет[2], г. Казань

Многообразие свойств органических веществ различных классов, анализируемых методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), вызывает необходимость выбора конкретных систем детектирования для достижения требуемой чувствительности и избирательности определений. Благодаря высоким аналитическим характеристикам важную роль среди них играют **электрохимические** методы.

Сопоставлены преимущества и недостатки различных вариантов прямого и непрямого детектирования органических веществ в ВЭЖХ с использованием УФ-, видимой и диодно-матричной спектрофотометрии, флуоресценции, масс-селективного и **электрохимических** методов с учетом пределов обнаружения аналитов, областей линейности градуировочных зависимостей.

Рассмотрены основные приемы обеспечения постоянства свойств электродов в процессе элюирования и многократной инжекции анализируемых образцов. Обсуждены вопросы выбора материала электродов и оптимизации условий электрохимического детектирования при определениях смесей электроактивных веществ. Рассмотрены основные типы конструкций ячеек амперометрических и кулонометрических детекторов в ВЭЖХ.

Обсуждены некоторые пути повышения эффективности использования электрохимических методов в ВЭЖХ, основанные на использовании интегрированных систем детектирования, проведения химической или физической дериватизации определяемых веществ в процессе их анализа.

На конкретных примерах представлены примеры определений органических веществ в объектах пищевой и клинической химии, а также объектах окружающей среды; показаны преимущества различных вариантов детектирования.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИНИТРОБЕНЗОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Евгеньев М.И, Гармонов С.Ю., Будников Г.К.*

Казанский государственный технологический университет, Казанский государственный университет

Динитрозамещенные бенз-2,1,3-оксадиазола являются эффективными реагентами для получения производных аминов при определении их методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, проточно-инжекционного анализа со спектрофотометрическим и флуоресцентным детектированием [1,2]. Представляло интерес изучить электрохимические свойства производных для применения систем электрохимического детектирования.

Показано, что восстановление аминопроизводных бенз-2,1,3-оксадиазолов в апротонных средах протекает ступенчато. Первая стадия состоит в обратимом переносе одного электрона, в целом же восстановление необратимо и имеет суммарный шестиэлектронный характер. Вследствие наличия в молекулах более одной электрохимически активной группы (нитрогруппа, фуразановый цикл) природа полярографических волн довольно сложна. На полярограммах наблюдается до трех волн. Первая волна, по-видимому, соответствует переходу электрона на нитрогруппу. Последующие волны соответствуют дальнейшему восстановлению нитрогруппы и фуразанового фрагмента, которое протекает одновременно и накладывается друг на друга. Первая волна близка к обратимой, что подтверждают значения угловых коэффициентов волн восстановления и данные циклической вольтамперометрии.

Изучены электрохимические характеристики ряда аминодинитропроизводных бензофуразана. Электронодонорные заместители, повышающие электронную плотность в молекуле, затрудняют восстановление нитропроизводных, восстановление соответствующих гидроксипроизводных происходит при более отрицательных потенциалах, чем восстановление 7-нитробензофуразана.

Полученные результаты показывают перспективность использования электрохимического детектирования аминосоединений в виде бензоксадиазольных производных.

Литература

1.Evgenev M.I., Garmonov S.Yu., Evgeneva I.I., Budnicov H.C. Talanta, 42 (1995) 1465-1469.

2. Evgenev M.I., Garmonov S.Yu., Evgeneva I.I., Goryunova S.M., Pogorel'tsev V.I., Levinson F.S. Talanta, 47 (1998) 891-898.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ

Евтюгин Г.А., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, 420008, Казань

Ферментативные методы определения биологически активных соединений в последнее десятилетие активно привлекаются для решения задач эколого-аналитического контроля. Благодаря высокой чувствительности определения приоритетных токсикантов, простоте измерения аналитического сигнала и интерпретации отклика ферменты они могут составить реальную конкуренцию традиционным методам физико-химического анализа. В первую очередь это относится к специализированным аналитическим устройствам - биосенсорам, сочетающим иммобилизованные ферменты и химические сенсоры, преобразующие биохимический сигнал.

В докладе на основе собственных исследований авторов с привлечением литературных данных обобщаются особенности применения электрохимических биосенсоров для определения пестицидов. Особое внимание уделено применению биосенсоров для контроля реальных объектов окружающей среды.

В настоящее время для определения пестицидов описаны различные биосенсоры на основе иммобилизованной пероксидазы, тирозиназы, альдегид дегидрогеназы, цитохром оксидазы, кислой и щелочной фосфатазы, холинэстеразы, фосфотриэстеразы. Иммобилизация фермента обеспечивает многократность его использования и облегчает включение в состав биосенсора. Вместе с тем, в результате иммобилизации аналитические характеристики ферментативного определения пестицидов существенно меняются. Причинами этого являются:

- изменение микроокружения фермента (диэлектрическая проницаемость, буферная емкость носителя, pH);
- торможение переноса субстрата и пестицида в ферментсодержащую мембрану;
- сорбционное накопление пестицида на гидрофобных мембранах.

Оценка кинетических параметров ингибирования иммобилизованного и нативного ферментов показывает, что аналитический сигнал (снижение отклика биосенсора при контакте с токсикантом) определяется гидрофобно-гидрфильным балансом на границе мембрана-раствор и зависит не только от фермент-ингибиторной специфичности, но и от природы материала мембраны и пестицида.

Рассмотрены новые подходы к направленному изменению чувствительности и селективности определения пестицидов с помощью биосенсоров для решения конкретных аналитических задач:

- целенаправленный подбор носителя фермента;
- добавки поверхностно-активных веществ;
- использование дополнительных покровных мембран;

- оптимизация условий пробоподготовки.

Приведены примеры определения остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, природных и питьевых водах и почвах. Обсуждаются проблемы коммерциализации электрохимических биосенсоров для определения пестицидов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХЪЯДЕРНОГО ГЕКСААЦЕТАТА ИРИДИЯ $[IR_3^{IV,III,III}(\mu 3\text{-}N)(\mu\text{-}CH_3COO)_6PY_3]CLO_4$

Езерская Н.А., Торопченова Е.С., Киселева И.Н., Фомина Т.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и кулонометрии с контролируемым потенциалом (СУ или Pt-Э, фон 0,1 М Bu_4NPF_6) в сочетании со спектрофотометрией показано, что в ацетонитрильных растворах $Ir_3(\mu_3\text{-}N)(\mu\text{-}CH_3COO)_6py_3]ClO_4$ (C_{Ir}~10^{-4} моль/л) в диапазоне E от 200 до -800 мВ (нас. к. э.) происходит редокс-процесс $Ir_3^{IV,III,III} \Leftrightarrow Ir_3^{III,III,III}$. На ЦВА наблюдаются две пары пиков: E'_{pc} = -140 мВ, E'_{pa} = -70 мВ; E''_{pc} = -370 мВ, E''_{pa} = -300 мВ. Суммарное число электронов, найденное для обоих редокс-пар, равно 1,00±0,02 (при E_a= 0,00 мВ) и 1,00±0,04 при (E_c= -500 мВ). $I'_{pc}(I'_{pa})$: $I''_{pc}(I''_{pa})$ ≈ 1,5 : 1. Предположено, что исследуемый раствор содержит смесь комплексов с аксиальными лигандами пиридином и ацетонитрилом. Анализ зависимостей I_p, v; lgI_p, lgv; I_p, $v^{1/2}$; I_{pa}/I_{pc}, v; ΔE, v (v = 5 – 200 мВ/с) указывает на диффузионную природу процесса. Первая пара пиков отвечает обратимому переносу заряда в исходном комплексе, вторая пара – процессу, в котором химическая стадия (замещение аксиальных молекул *py* на ацетонитрил) предшествует переносу заряда (тип CE).

Отмечен значительный сдвиг E_{pc} в область отрицательных потенциалов в растворах нитридоцентрированных гексаацетатов иридия по сравнению с E_{pc}, найденными для соответствующего оксоцентрированного комплекса [1]. Аналогичное направление сдвига E_{pc} отмечено ранее при сравнении вольтамперограмм нитридо- и оксоцентрированного гексасульфатов иридия [2] (таблица):

Потенциалы восстановления $Ir_3(IV,III,III) \rightarrow Ir_3(III,III,III)$ в нитридо- и оксоцентрированных комплексах

Комплекс	E_{pc}, мВ	Рабочий электрод	Фоновый электролит	Литера-тура
$[Ir_3(\mu_3\text{-}N)(\mu\text{-}CH_3COO)_6py_3]^+$	-140, -370	СУ	$CH_3CN + Bu_4NPF_6$	наст. р.
$[Ir_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}CH_3COO)_6py_3]^{2+}$	~ 600	СУ	$CH_3CN + Bu_4NClO_4$	1
$[Ir_3(\mu_3\text{-}N)(\mu\text{-}SO_4)_6(H_2O)_3]^-$	-550	р. к. э.	0.1 M $NaClO_4$	2
$[Ir_3(\mu_3\text{-}O)(\mu\text{-}SO_4)_6(SO_4)_3]^{7-}$	100	Pt	0.1 M $NaClO_4$	2

Наблюдаемое смещение потенциалов восстановления $Ir(IV) \rightarrow Ir(III)$ в нитридоцентрированных комплексах, вероятно, обусловлено увеличением σ-донорных свойств атома *N* по сравнению с атомом *O*, которое затрудняет дополнительное присоединение электронов к атому *Ir*.

Литература

1. Takahashi K., Umakoshi K., Kikuchi A., Saseki Y. //Z. Naturforsh. 1995. V.50b. №4. S.551.
2. Езерская Н.А., Киселева И.Н., Фомина Т.А., Торопченова Е.С., Кэннон Р.Д. //Журн. неорган. химии. 1997. Т.42. №12. С.2014.

АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСВ ОБЛАСТИ ЭКОАНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Еланский Г.Н*., Лукашкин Н.Д*., Иванов С.С.*, Игнатов В.И*., Кузелев Н.Р.**, Варварица В.П**.

**Московский государственный вечерний металлургический институт*
***Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики и автоматизации*

Успехи аналитической химии в разработке методов контроля за состоянием окружающей среды ставят ряд задач, одной из которой является подготовка специалистов в области экоаналитического контроля.

Внедрение систем мониторинга состояния окружающей среды, основанных на физических, физико-химических и биохимических методах, и ответственность химика-аналитика за достоверность данных и интерпретацию результатов анализа показывают, что аналитическая химия вышла за пределы химической науки и приобрела междисциплинарный характер.

Технический прогресс в аналитическом приборостроении, выражающийся в создании сложных средств автоматического контроля с использованием современных достижений физики, и необходимость обнаружения биологически опасных органических и неорганических веществ на уровне следов требует от специалиста знаний в области экологии, физики, физической химии, биологии и других смежных дисциплин.

Динамичность многих объектов окружающей среды, вызывающая неопределенность в пробоотборе и искажение результатов анализа, подчеркивает необходимость укрепления межпредметных связей для успешного решения задач подготовки специалистов экоаналитического контроля.

Один из подходов успешного решения задач подготовки специалистов экоаналитического контроля – формирование и обучение учебных групп по индивидуальным планам на предприятиях для специализации по таким широко распространенным методам анализа как инверсионная вольтамперометрия, потенциометрия, радиационная, рентгеновская и электронная спектроскопия и др.

Реализация подобного подхода на базе специальностей "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" и "Физико-химические методы исследования поцессов и материалов" осуществляется Московским государственным вечерним металлургическим институтом и Всероссийским научно-исследовательским институтом технической физики и автоматизации, специализирующимся на разработке приборов для радиационных и рентгеновских методов экоаналитического контроля.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР, УПРАВЛЯЕМЫЙ ЭВМ

Ермаков С.С., Кочемировский В.А., Чижов В.М.

ООО «Витим», Санкт-Петербург

Универсальный вольтамперомерический анализатор, состоит из электронного блока, датчика ДП-4, обеспечивающего работу в режиме стационарного ртутного капельного, ртутного капающего, и вращающегося дискового электродов и ПЭВМ, управляющей электронным блоком и датчиком с помощью программы WPOL 3.1 через интерфейс RS – 232. Программа позволяет реализовать следующие режимы вольтамперометрии и полярографии: с линейной разверткой потенциала, импульсный и дифференциальный импульсный, квадратно-волновой и синусоидальный, таст- и с двойным импульсом.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ СЕНСОРОВ

ЕСИПОВА М.В.

Кубанский технологический университет

Разработка высокочувствительных и селективных способов определения различных токсикантов, является одной из наиболее важных задач аналитической химии, от которой зависят успехи в решении проблемы экологического мониторинга.

Поэтому, в последнее время, наибольшее распространение получили вольтамперометрические методы анализа, использующие для работы модифицированные твердофазные сенсоры. В качестве модифицирующего реагента используют различные неорганические и органические реагенты.Так, использование для этих целей, макроциклических соединений с закрытыми циклами (краун-эфиров), кроме снижения предела обнаружения позволяет повысить селективность определения.

Известно, что макроциклические соединения с открытыми циклами, обладают большей реакционной способностью, чем с закрытыми. Кроме этого, то что для создания модифицированного электрода использовано структурное подобие графита и бензольного кольца макроциклического соединения позволяет сделать вывод о перспективности изучения возможности модифицирования поверхности электрода макроциклическими соединениями с открытыми циклами.

Исследовано электрохимическое поведение производных краун-эфира типа дибензо-18-краун-6 открытого типа на поверхности твердофазных сенсоров: платиновом точечном; пирографитовом; угольноволокнистом; точечно-графитовом; одноразовом графитовом; стеклоуглеродном; графитовом, импрегнированном смесью полиэтилена и парафина; графитовом, импрегнированным эпоксидной смолой.

Показано, что на анодной производной вольтамперограмме регистрируются сигналы в области потенциалов (0,35 - 0,55 В).

Наилучшие результаты (по величине токов окисления и воспроизводимости результатов получены на сенсоре, изготовленном из графита (с рабочей поверхности 2 - 3 куб. см), импрегнированном эпоксидной смолой (ЭД-20). Токи окисления макроциклических соединений после модифицирования поверхности платинового и стеклоуглеродного электродов на производной вольтамперограмме не фиксировались.

Полученные результаты свидетельствуют об адсорбционном механизме процесса модифицирования и усиливающем эффекте взаимодействия (подобия строения) между органическим реагентом, графитовым стержнем и импрегнирующим веществом.

На адсорбционные свойства макроциклических соединений влияние не оказывает количество атомов кислорода и азота в цикле, а влияет, по-видимому, структура и положение заместителя. Также очевидно, что адсорбционные свойства лучше выражены у макроциклических соединений с заместителями, расположенными в циклическом фрагменте молекулы.

Установлено, что структура модифицирующего макроциклического соединения на необратимость процесса окисления-восстановления, на существенную разницу между значениями потенциалов окисления и восстановления влияния не оказывает.

Определены оптимальные условия модифицирования поверхности графитового электрода макроциклическими соединениями.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ЛИПОФИЛЬНЫХ ДОБАВОК

Жуков А.Ф.,* Урусов Ю.И.,* Харитонов А.Б.,* Фракийский Е.В., * Баулин В.Е.,** Петрухин О.М.*

**Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева Москва, 125190 Миусская пл.д.9*
***Институт физиологически активных соединений РАН, Черноголовка 142432*

Аналитические характеристики ионселективных электродов на основе фосфорорганических соединений могут быть изменены как за счет введения электронно-стериохимически активных заместителей, так и за счет введения липофильных добавок.

В данной работе изучены аналитические характеристики дифосфиноксидов общей структурной формулы $Ph_2P(O)\text{-}C_6H_4 – (O\text{-}CH_2\text{–}CH_2)_n\text{-}o\ C_6H_4 – P(O)Ph_2$ n =2 (1), $_2$ n =3 (11), n =5 (111) и n = 6 (1Y)

Как показали наши исследования при замене о-ксилиленовой мостиковой группы на м-ксилиленовую приводит к улучшению Ca-селективности по отношению к Mg. Напротив, увеличение числа оксиалкильных фрагментов приводит к замене Ca/Ba селективности на Ba/Ca. Было показано, что дифосфиноксиды с содержанием оксиэтиленовых фрагментов n< 3 сеселективен по отношению к Ca, а дифосфиноксиды с содержанием оксиэтиленовых фрагментов n>5 селективен к ионам Ba.

Для ионселективных электродов на основе нейтральных переносчиков имеется верхний предел устойчивости потенциалопределяющих комплексов по достижению которого ток обмена в существенной степени определяется переносом анионов. Например, замена фенильного радикала на талильный в непосредственной близости к

фосфорильной функциональной группе приводит к снижению верхнего предела обнаружения за счет анионного эффекта.

Введение липофильных ионогенных соединений устраняет этот эффект и одновременно изменяет селективность и предел обнаружения.

Отмечено, что использование более липофильного аниона увеличивает селективность по отношению к двухзарядным ионам по отношению к однозарядным. Введение липофильной добавки приводит к заметному изменению предела обнаружения соответствующего электрода. Так , например, для ионофора 1Y изменение содержания КВ $(ClPh)_4$ от 10 до 150 мол% позволяет увеличить предел обнаружения от 1.10^{-5} до 5.10^{-7}М.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛИНЭСТЕРАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ

Жуковский Ю. Г., Кузнецова Л. П.,Сочилина Е. Е.,
Быковская Е. Ю., Михайлова Л. Ю.

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН, г. Санкт-Петербург

Предложен и использован с положительными результатами электрохимический метод определения холинэстеразной активности. При постоянной силе тока, проходящего через два платиновых электрода (анод и катод), помещённых вместе с электродом сравнения в буферный раствор йодистого тиохолинового эфира карбоновой кислоты, регистрировали потенциал анода относительно потенциала электрода сравнения. Начальная величина потенциала платинового анода (395 мВ) определяется концентрацией анионов йода и почти не зависит от величины pH (5,0-9,0), величины силы тока (4,4-6,4 мкА), концентрации хлористого калия (0-0,1 моль/л) и концентрации фосфатного буфера (4-100 ммоль/л). После добавления холинэстеразы начинается ферментативный гидролиз тиохолинового эфира и образуется тиохолин, в результате чего потенциал платинового анода уменьшается. Скорость уменьшения потенциала пропорциональна каталитической активности холинэстеразы, при оптимальной для этой активности величине pH 7,5-8,5. Из трёх испытанных тиохолиновых эфиров (ацетилтиохолин, пропионилтиохолин и бутирилтиохолин) в опытах с бутирилхолинэстеразой (НФ 3.1.1.8) из сыворотки крови человека, лошади, голубя, костистой рыбы синца быстрее всех гидролизовался бутирилтиохолин; в опытах с пропионилхолинэстеразой (НФ 3.1.1.8) из мозговой ткани или сыворотки крови - пропионилтиохолин; а в опытах с ацетилхолинэстеразой (НФ 3.1.1.7) из эритроцитов крови человека, быка, лошади, а также из электрической ткани электрического угря и электрического ската - ацетилтиохолин, тогда как бутирилтиохолин не гидролизовался. Способ характеризуется высокой чувствительностью определения холинэстеразной активности и позволяет измерять холинэстеразную активность не только

водорастворимых препаратов, но и гомогенатов тканей. Он может быть использован в стационарных и передвижных лабораториях служб контроля для определения микроконцентраций антихолинэстеразных соединений (пестицидов и лекарственных веществ). Большинство испытанных примесей (соли тяжёлых металлов, соли аммония, фенолы, таннины, бензин и др.), в концентрациях, превышающих ПДК в 5-10 раз, не влияют на результаты измерений. Мешающие примеси – сильные восстановители.

ПОВЕДЕНИЕ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ В СЕНСОРАХ ХЛОРОВОДОРОДА

Заверач Е.М., Чвирук В.П., Линючева О.В.

Национальный технический университет Украины "КПИ", 252056, г. Киев, пр. Победы, 37, тел. (044) 4411272

Определение ряда примесей в воздушной среде (галогеноводородов, углекислоты и др.) может быть основано на их способности изменять pH электролита в приэлектродном слое сенсора. Нами рассмотрена проблема выбора индикаторного электрода сенсора для подобных примесей на основе реакции с кислородной деполяризацией атмосферным воздухом

$$2\,H^+ + 1/2\,O_2 + 2e = H_2O$$

Проведено экспериментальное исследование электрохимических ячеек с каталитически активными индикаторными электродами газодиффузионного типа в среде атмосферного воздуха, содержащем примеси хлороводорода. В качестве каталитически активных индикаторных электродов использовались Pt, Au, RuO_2, Co_3O_4 и MnO_2 или их композиции на пористой титановой основе.

В потенциометрическом режиме на ячейках с тонкослойными покрытиями из перечисленных катализаторов реализуются потенциалы отрицательнее теоретических значений. Установлено, что этот эффект обусловлен протеканием сопряженных реакций на катализаторах и титановой подложке. Ячейки этого типа характеризовались высокой инерционностью и дрейфом потенциалов во времени.

Ячейки амперометрического типа с Pt и Au электродами из-за высокого перенапряжения реакции восстановления кислорода характеризовались низким быстродействием и слабой функцией отклика на изменение концентрации хлороводорода.

Восстановление оксидных материалов с участием возникающих при растворении HCl протонов протекает с образованием оксидов низшей валентности, а при последующей выдержке ячеек возможно окисление низших оксидов в высшие и регенерация поверхности электрода под воздействием кислорода атмосферного воздуха. Электрохимические ячейки с оксидными электродами отличались более высокими быстродействием и

чувствительностью по сравнению с ячейками с электродами из благородных металлов. Наиболее стабильные и воспроизводимые во времени эксплуатационные характеристики получены на электродах с MnO_2. Это связано с высокой адсорбционной способностью оксидов марганца, а также их большей химической стойкостью в исследуемых средах. На основе проведенных экспериментов стало возможным создание электрохимических сенсоров для определения хлороводорода с индикаторными электродами на основе оксидных материалов, которые превосходят по техническим характеристикам известные патентные аналоги, основанные на анодном растворении золота под воздействием ионов хлора.

ПРИБОРНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ НПП ЭКОНИКС

Зайцев Н.К., Гришечкина М.В., Зайцев П.М., Красный Д.В.

НПП Эконикс, Москва

В 1998 году был внесен в Госреестр в качестве средства измерения вольтамперометрический анализатор Экотест-ВА. Естественно, значительная часть деятельности НПП Эконикс связана с подготовкой программного и методического обеспечения, а также комплекта прибора Экотест-ВА. Большинство фирм, производящих приборы и методики для методам вольтамперометрии, используют для усиления сигнала различные накопительные режимы: инверсионную вольтамперометрию, когда, например, тяжелые металлы восстанавливаются на катоде до свободного состояния, а затем на второй, измерительной, стадии процесса происходит их растворение, а также различные виды адсорбционной вольтамперометрии, когда определяемое вещество накапливается на электроде в свободном виде (как в случае определения фенолов) или в виде соединения (как при определении никеля и кобальта в виде комплексов с диметилглиоксимом). При этом совершенно незаслуженно мало внимания получает другой механизм усиления полезного сигнала, доступный для вольтамепрометрии – механизм каталитических токов. НПП Эконикс подготовило и аттестовало за 1999 год ряд методик, в которых основной механизм усиления полезного сигнала именно каталитический. Это методики определения трех-и шестивалентного хрома в водном растворе и суммарного хрома в продуктах питания и продовольственном сырье, а также аналогичные методики определения молибдена. Предел обнаружения составляет при использовании вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА в комплекте с малортутным электродом висящей капли 1 мкг/л. Каталитический эффект достигается за счет введения в раствор избытка нитрат-ионов в случае хрома и бромат-ионов в случае молибдена.

Примыкает к каталитическим разработанная и готовящаяся к аттестации методика определения формальдегида на фоне гидразина.

Особенностью этой методики является то, что мы впервые регистрируем токи, связанные с восстановлением гидразона формальдегида в присутствии кислорода воздуха. При этом было выполнено небольшое исследование о влиянии кислорода воздуха на полезный сигнал. Сложность заключается в том, что максимум тока восстановления формалдьдегида в точности накладывается на первую волну восстановления кислороде (до перекиси водорода). Применение переменнотоковой вольтамперометрии позволяет разделить токи восстановления кислорода и формальдегида.

Вместе с тем НПП Эконикс занималось также применением инверсионной вольтамперометрии. Подготовлены методики определения меди, свинца, кадмия, и цинка, а также ртути в продуктах питания и продовольственном сырье. Особенно хорошо себя зарекомендовала автоклавная пробоподготовка. Метрологически аттестованы методики определения «электрохимической четверки» и ртути в продуктах питания и в продовольственном сырье с пробоподготовкой путем кислотного озоления в титановых автоклавах производства НПП Анкон. В этих работах основной упор сделан на устранения мешающего влияния меди на аналитические сигналы цинка и кадмия.

Сотрудниками НПП Эконикс была проведена экспертиза существующих и аттестованных в РФ методик для определения мышьяка. К сожалению, выяснилось, что при буквальном исполнении методик ни одна из ранее аттестованных методик не воспроизводится. Поэтому силами НПП Эконикс подготовлена к аттестации методика определения мышьяка в различных объектах, которая устойчиво воспроизводится. При этом в качестве индикаторного электрода применен золотографитовый. Нанесение золота на поверхность импрегнированного графитового электрода производится из специального раствора «Экомзоль», после чего возможно многократное определение мышьяка на поверхности такого электрода, причем кислород воздуха не мешает определению.

Подготовлена новая улучшенная версия программы управления прибором Экотест-ВА, позволяющая работать под MS-Windows, начиная с версии 95. Комплект прибора расширен высококачественным серийным импрегнированным графитовым электродом, золотым электродом, а также малортутным электродом висящей капли, который доработан и позволяет устойчиво работать даже в полевых условиях. Разработана аккумуляторная версия прибора Экотест-ВА, которая испытана летом 1999 года на базе практики геологического факультета МГУ и показала удовлетворительные результаты при работе в полевых условиях (на автомобильной базе). Успешные внутренние испытания прошел новый электродный блок, позволяющий производить замену растворителя без размыкания цепи. Это важный шаг к экспресс-анализу смесей произвольного состава без разложения пробы методами инверсионной и адсорбционной вольтамперометрии.

За 1998 год в Государственный Реестр в качестве средства измерения внесен pH-метр-иономер Экотест-120. Остановимся на некоторых особенностях этого прибора. Точность Экотест-120 составляет 0,1 мВ, а

индикация осуществляется до 0,01 мВ. Индикация pH осуществляется до 0,001 pX, что позволяет поддерживать точность, сравнимую с новым ГОСТ на шкалу pH, вышедшим в 1998 году. Это первый в стране иономер, в программу которого внесен метод добавок, что важно при определении анионов в присутствии комплексообразующих металлов. При определении нитратов Экотест-120 позволяет непосредственно рассчитывать содержание нитратов на килограмм массы овощей различных классов, так как в память прибора внесены большие биологические таблицы, позволяющие обеспечить такой пересчет (совместная работа Эконикс с Институтом питания РАМН РФ). У прибора удобный выход на компьютер через COM-порт, удобный пользовательских интерфейс для построения графика зависимости измеряемого параметра от времени. Выпущен коммутатор, позволяющий подключать к прибору Экотест-120 сразу 8, 15 или 22 электрода. При этом на компьютер может осуществляться вывод параметров сразу со всех электродов.

Подготовлен и находится в стадии государственных испытаний многопараметрический анализатор Экотест-2000, у которого точность составляет 1 мВ. Однако в комплектации иономера он почти в 2 раза дешевле прибора Экотест-120. Другая важная комплектация прибора Экотест-2000 – измеритель содержания растворенного кислорода и БПК-тестер.

В стадии государственных испытаний находится также 6-ти электродный кондуктометр Экотест-2010.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Захаров В.А., Шарипова Н.С., Бессарабова И.М.

Казахский государственный национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

В настоящее время в электроаналитической химии широкое применение находят различные модифицированные электроды, в том числе и угольно-пастовые. Использование таких электродов позволяет расширить возможности и области применения электроаналитических методов.

Широкие возможности в этом аспекте открываются при использовании угольно-пастовых электродов. Подбирая различные модификаторы, которые вводятся непосредственно в угольную пасту, можно придать электроду заданные свойства, сделав его ионселективным, и тем самым использовать для анализа конкретных объектов, как органической, так и неорганической природы. В качестве модификаторов нами были использованы сорбенты, экстракты легкоплавких реагентов, ферменты и др. Угольно-пастовый электрод модифицированный фермент-кофакторной системой алкогольдегидрогеназа (АДГ) -

никотинамидадениндинуклеотид (НАД), использован нами в качестве ионселективного электрода для анализа спирта.

Установлено, что данный электрод также чувствителен к присутствию в растворе ингибиторов ферментативной реакции, в частности цианид-иона. Показана возможность использования такого электрода для контроля содержания цианида. Для определения ртути использован угольно-пастовый электрод модифицированный серусодержащими сорбентами различной природы(целлюлоза, силикагель, политиоэфир). Нижний предел определения ртути с использованием такого электрода составляет 1.10^{-7} моль/л. Угольно-пастовый электрод, модифицированный непредельными карбоновыми кислотами (линолевая, олеиновая), использован для количественного определения данных кислот. Электроаналитический метод с использованием данного электрода имеет ряд преимуществ перед ранее существующими: низкий предел обнаружения, экспрессность, хорошая воспроизводимость, простота эксперимента.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ УРАНА МЕТОДОМ АДСОРБЦИОННОЙ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА СТАЦИОНАРНОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Захарова Э.А., Китаева Н.А.

Томский политехнический университет, г. Томск

Для определения следов урана методом адсорбционной катодной вольтамперометрии (АКВА) в литературе предложено несколько лигандов (пирокатехин, купферон, пропилгаллат, 8-оксихинолин и др.), образующих с U(6+) комплексы, адсорбирующиеся на поверхности ртутного электрода. Недостатком предложенных методик является использование капающего (висящего) ртутного электрода, требующего большого количества токсичной ртути. В настоящей работе сделана попытка использования стационарных электродов для определения урана в водах. Использовали графитовые (ГЭ), стеклоуглеродные (СУЭ), а также ртутные пленочные электроды (РПЭ), нанесенные на различные подложки. Наилучшие результаты получены с РПЭ на серебряной подложке. В качестве лиганда выбран оксихинолин на фоне хлористого калия и буры при pH 7–8. Проведены исследования по оптимизации сигнала урана на уровне концентраций 10^{-9} –10^{-8} М методом АКВА (влияние : потенциала адсорбции, времени адсорбции, величины pH, концентрации оксихинолина). Потенциал катодного пика урана (6+) –0,8...–0,85 В (хсэ). Для повышения воспроизводимости пиков урана на одном и том же электроде использовали ряд приемов :1) механическая очистка электрода влажным бумажным фильтром, 2)электрохимическая очистка при E= –1,3...–1,4 В в течение различного времени, 3)ультразвуковая очистка электрода в воде, 4)добавление в раствор ионов ртути(2+) в концентрации

5.10^{-6} М. Воспроизводимые результаты получены способами 1) и 4). Адсорбционный механизм формирования сигнала урана в указанных условиях подтвержден характером зависимостей: ток пика – концентрация урана (6+), ток пика – время адсорбционного накопления, ток пика и потенциал пика – скорость развертки потенциала. Кулонометрически рассчитана плотность адсорбированных на поверхности электрода молекул при монослойном покрытии, удовлетворительно совпадающая с теоретической величиной для комплекса состава 1:2, преобладающего в растворе при pH 7. Показано, что влияние мешающих ионов – меди, железа, свинца и кадмия устраняется добавлением 1.10^{-4}М Трилона Б. Мешающее влияние карбонатов, ацетатов, природных ПАОВ и др. лигандов предложено устранять подкислением HCL с пропусканием инертного газа или УФ облучением растворов при pH 2. Предложена методика анализа питьевых и минеральных вод на содержание урана в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3}мг/дм^3 с различной пробоподготовкой (кислотная обработка, УФ облучение и мокрое озоление с азотной кислотой и перекисью водорода). Методом "введено-найдено" показано, что систематическая погрешность отсутствует, наименьшая случайная погрешность при кислотной обработке. Методика проста и чувствительна.

ВОЗМОЖНОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФОРМ СЕЛЕНА, ЖЕЛЕЗА И ИОДА

Захарова Э.А., Слепченко Г.Б.

Томский политехнический университет

Качество питания населения в значительной степени зависит от содержания в пищевых продуктах биологически активных веществ или добавок (БАД). Кроме витаминов, существенную физиологическую роль в организме человека играют различные формы таких элементов, как Se, Fe, I. Проведен литературный поиск методов определения этих элементов в пищевых продуктах, биологических объектах и водах за последние три года (1996–1998 гг.). Выявлено 436 рефератов, из них по селену – 240, по железу – 104, по иоду – 92. Анализ литературы указывает на возросший интерес к контролю за поступлением, распределением и выведением БАД из организма, причем определяется не только валовое содержание но и химические формы этих элементов. В настоящий момент для определения разных форм указанных БАД применяют главным образом следующие методы (в скобках – методы разделения):

Se: ААС > МС > СФ (ВЭЖХ > ИОХ > ИО > ГХ)
Fe: СФ > ВАМ > ААС (Эк > ИО)
I: МС > ВАМ > НА (ИОХ).

Трудности анализа форм БАД заключаются в необходимости иметь чувствительные и селективные методы, а также стандартные образцы СО, приближающиеся по составу к определяемому объекту.

Методы вольтамперометрии (ВАМ) привлекают аналитиков своей высокой чувствительностью и простотой. Электрохимический сигнал может быть получен от различных форм БАД. Для повышения селективности применяют различные приемы – выбор соответствующего лиганда, типа электрода, потенциала электронакопления, режима изменения потенциала. ВАМ хорошо сочетается с такими методами разделения как экстракция, ионный обмен. Воздействия на растворы различных полей (ультрафиолетовое облучение, ультразвук и др.) могут вызывать реакции отдельных форм, устраняя их влияние или создавая полезный сигнал. Для определения железа и его форм методом ВАМ используют: концентрирование Fe на электродах в виде Fe(0) или осадка гидроксида Fe(3+) или адсорбированных разнообразных комплексов Fe(2+,3+) . Для определения форм селена используют способность Se(4+) накапливаться на ртутном электроде в виде Hg_2Se или Cu_2Se, а на золотом электроде – в виде Se(0). Далее получают электрохимический сигнал концентрата. Описано восстановление IO_3^- до I^- на Hg-электроде. Для определения иодид-ионов применяют концентрирование его в виде осадков или адсорбированных комплексов на различных электродах с последующим электровосстановлением.

В работе показана перспективность использования золотографитовых электродов для определения Fe(2+), Fe(3+), I^-, IO_3^- (после его химического восстановления), Se(4+) и Se(6+) (после его фотохимического восстановления) в концентрациях 0,1–0,002 мг/кг в водных растворах.

ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ РТУТНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ РАСТВОРА И ИЗ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ

Захарчук Н.Ф. *, Борисова Н.С. *, Сараева С.Ю. **, Брайнина Х.З. **

**Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*
***Уральский государственный университет экономики, г. Екатеринбург*

Сочетание методов вольтамперометрии и микроскопии in situ для изучения процесса модифицирования ртутью углеродсодержащих электродов позволило получить дополнительные знания о взаимсвязи между морфологией рабочей поверхности электродов, электрохимическим поведением ртути и аналитическими характеристиками определяемых элементов (Cu, Pb, Cd).

Требуется перенапряжение от 0.3 до 0.9 В для выделения ртути путем восстановления ионов Hg(II) из растворов. Ртуть осаждается в первую очередь на активных центрах в виде двумерных зародышей, которые в процессе электролиза превращаются последовательно в трехмерные образования и капли. Достигнув критического размера (≤ 0.1

мкм) последние приходят в движение и коалесцируют с образованием меньшего числа крупных капель. На месте бывших зародышей образуются, растут, превращаются в капельки и коалесцируют новые зародыши одновременно с заполнением свободных центров поверхности. Воспроизводимые ($S_r \leq 0.03$) аналитические сигналы наблюдаются, когда ток разряда ионов Hg(II) достигает максимума, ртуть равномерно заполняет поверхность, прекращаются всякие движения ртутных капелек и образование новых зародышей. На величину аналитических сигналов влияет размер ртутных капель. Если последние достигают величины ≥ 5 μм, в расчетах величины аналитических сигналов необходимо учитывать законы диффузии. Труднорастворимые соединения ртути образуются на рабочей поверхности электрода как в течении анодного растворения ртути, так и во время электролиза в растворах, содержащих хлорид-ионы ($8 > pH > 2$). Требуется специальная элетрохимическая тренировка электрода для устранения этого явления. Иначе аналитические сигналы могут быть осложнены аномальными “обратными” сигналами тока.

Разряд ионов Hg(II) из твердых соединений ртути, иммобилизованных на рабочую поверхность предварительно, происходит с заметно меньшим же, как только возникает ток разряда. За время электролиза при потенциалах предельного тока поверхность электрода равномерно заполняется ртутью в виде очень мелких (≤ 0.1 μм) капелек, которые в этом случае строго прикреплены к поверхности и не коалесцируют. Все свойства электрода подчиняются уравнениям, предложенным для тонкопленочного электрода. Формирование ртутного покрытия и электрохимическая регенерация рабочей поверхности электрода не сопровождаются образованием труднорастворимых соединений, содержащих в своем составе каломель. Аномальных явления отсутствуют, наклон градуировочных графиков увеличивается, воспроизводимость аналитических сигналов (S_r) не превышает 0.01.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕШАННЫХ КАДМИЙ(II)-ЖЕЛЕЗО(III)-ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ

Захарчук Н.Ф. *, Борисова Н.С. *, Шольц Ф.** и Шрёдер У.**

**Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*
***Институт физической химии университета им. Эрнста Моритца, г. Грайфсвальд, Германия*

Главной особенностью кристаллической решётки металлгексацианоферратов является существование в ней мостиковых цианогрупп, связанных с одним атомом металла через углерод (низкоспиновая связь *C*), а с другим - через азот (высокоспиновая связь, *N*). Вследствие этого атомы металла, расположенные в различных узлах решётки, являются химически неэквивалентными и на вольтамперной

кривой возникают отдельные сигналы элетрохимических превращений пар $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]_{(N)}$ и $[Fe^{3+}/\ Fe^{2+}]_{(C)}$, которые легко идентифицировать. Это позволяет изучать перенос зарядов в разных узлах кристаллической решётки. Кроме того, механизм и кинетика электрохимических реакций на границе раздела металлгексацианоферрат - раствор будут зависеть от особенностей ионного обмена. Таким образом, появляется возможность “заглянуть” и в узлы, и в каналы кристаллической решётки, почувствовать её “дыхание” в процессе электрохимических или каких-либо других воздействий на неё. Такие соединения можно легко и направленно модифицировать как за счёт замены отдельных атомов в фрагментах, так и посредством варьирования состава противоионов. Всё это позволяет рассматривать данную группу соединений как прекрасные модельные объекты для изучения природы межатомных взаимодействий и выяснения роли отдельных элементов в устойчивости и свойствах материалов со сложной молекулярной и электронной структурой с помощью изучения электродных процессов,происходящих непосредственно в твёрдой фазе.

Методом твердофазной циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства образцов кадмий(II)-железо(III)-гексацианоферратов, полученных путём химического взаимодейсвия в системе $xCdCl_2$ - $(1\text{-}x)FeCl_3$ - $K_4[Fe(CN)_6]$. ($0 \le x \le 1$). Установлено, что первоначальный обмен ионов $Fe(III)_N$ с ионами Cd(II) через каналы приводит к искажению кристаллической решетки, а затем к фазовому переходу при x = 0.5. Искажение сопровождается переносом зарядов как в узлах $Fe(III)_N$, так и $Fe(II)_C$. Вследствии этих явлений стало возможным образование непрерывного ряда твёрдых растворов $K_k(Cd_xFe_{1-x})[Fe(CN)_6]$, несмотря на слишком большое различие между радиусами ионов Cd(II) и $Fe(III)_N$. Достоверность результатов и выводов подтвеждена такими независимыми методами, как полный химический и рентгенофазовый анализы, магнитные и ЭПР измерения, Мёссбауэровская спектроскопия и спектроскопия диффузионного отражения.

СРАВНЕНИЕ ДВУХ СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА В ЗОНУ ЭЛЕКТРОДНОЙ РЕАКЦИИ

Захарчук Н.Ф. *, Борисова Н.С. * и Шольц Ф.**

**Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*
***Институт физической химии университета им. Эрнста Моритца, г. Грайфсвальд, Германия*

Многочисленные публикации прекрасно демонстрируют возможности твердофазной вольтамперометрии с использованием графитовых электродов в фазовом и структурном анализе твердых веществ, в решении некоторых физико-химических проблем и для изучения электрохимии порошковых соединений, которые могут быть легко охарактеризованы другими независимыми методами в отличие от таких же соединений в виде пленки. Для введения твердого вещества в зону

электродной реакции, как правило, применяют два способа: 1) - непосредственное нанесение исследуемого вещества на рабочую поверхность импрегнированного парафином графитового стержня путем механического втирания (abrasive transfer technique) и 2) - введение исследуемого вещества в состав графитового пастового электрода. Электрохимическое поведение этих двух электродов может быть полностью идентичным или отличаться значительно. В первом случае даже при очень тщательном приготовлении трудно получить равномерное распределение частиц по поверхности. Как правило, исследователь изучает электрохимию отдельных агломератов. Второй электрод своден от этого недостатка, но для приготовления пасты в качестве связующей жидкости используют какое-либо органическое вещество. Вопрос, каково же влияние такого вещества на кинетику электродного процесса, проблематичен.

Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение Прусской сини (ПС), красной PbO, α-PbO_2, β-PbO_2 и $BaPbO_3$ в кислой и щелочной средах. Внешне электрохимическое поведение Прусской сини на обоих электродах очень похоже на хорошо изученное поведение электродов в виде электрохимически синтезированных тонких пленок ПС. Однако, в слабо кислых растворах связующая жидкость в пастовом электроде значительно влияет на кинетику электрохимических реакций пары $[Fe^{3+}/Fe^{2+}]_{(N)}$, вследствии ингибирования процесса переноса катионов элекролита через каналы кристаллической решетки гексацианоферрата железа. Что касается оксидов свинца, то их электрохимия на обоих электродах внешне подобна хорошо известному электрохимическому поведению электродов, сделанных из спрессованных порошков оксидов свинца. Результаты показывают, что связующая жидкость в этом случае не влияет на электрохимические характеристики электрода. Более того, электрохимические реакции более обратимы для пастового электрода, чем они для электрода с механически нанесенным на рабочую поверхность исследуемым оксидом.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В РУТИННОМ АНАЛИЗЕ

Иванов Ю.А., Хустенко Л.А., Григорьев С.В., Иванов И.Ю., Мержа А.Н., Острасть М.С., Назаров Б.Ф., Заичко А.В., Носкова Г.Н., Толмачева Т.П.

Томский политехнический университет, НПП «ТЕХНОАНАЛИТ»

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) за последние 5-7 лет существенно укрепил свои позиции в России. Активно разрабатываются методики количественного химического анализа (КХА), утверждаются ГОСТы, на приборном рынке появляются новые анализаторы. Высокая чувствительность, относительно небольшое время проведения анализов, возможность одновременного исследования нескольких проб, надежность и

простота оборудования, хорошая адаптация к автоматизации и компьютеризации, сравнительно низкая стоимость анализа делает инверсионную вольтамперометрию конкурентноспособным и перспективным методом для проведения повседневных рутинных анализов. Благодаря этим достоинствам метод оказался востребованным в России для решения проблемы, связанной с необходимостью массового контроля токсичных примесей в пищевых и экологических объектах в условиях финансовых ограничений испытательных лабораторий. Работы по развитию вольтамперометрии, начатые в Томском политехническом университете (ТПУ) в 1960 году под руководством Стромберга А.Г. продолжаются и в настоящее время. С 1990 года эти работы проводятся совместно с созданным на базе НИЛ «Приборы вольтамперометрического анализа» ТПУ научно-производственным предприятием «ТЕХНОАНАЛИТ». Совместная работа научно-исследовательской лаборатории ТПУ и малого предприятия как научно-производственного тандема под единым руководством позволяет наиболее эффективно обеспечивать комплексное развитие и внедрение метода ИВ в аналитической практике. Сочетание многолетнего опыта работы и возникшая в период перестройки возможность использования последних достижений ведущих мировых производителей микроэлектроники и компьютерной техники позволили создать анализатор серии ТА, отвечающий современным требованиям. Характерными признаками анализатора ТА являются: применение УФ-облучения для устранения мешающего действия растворенных органических веществ и кислорода; применение стационарных электродов; одновременный анализ нескольких проб; способ перемешивания раствора путем вибрации рабочего электрода; совмещенная конструкция анализатора, электрохимического датчика и УФ-облучателя; подключение анализатора к IBM-совместимому персональному компьютеру через стандартный последовательный порт; программный способ установки и перестройки всех параметров анализа и управления. Идеология создания аппаратуры, принципы ее построения, методическое и программное обеспечение направлены на максимальное удовлетворение требованиям проведения массовых рутинных анализов. Обобщение многолетнего опыта эксплуатации порядка 400 анализаторов в различных испытательных лабораториях подтверждает правильность используемой идеологии и позволяет обеспечить дальнейшее развитие работ по усовершенствованию анализатора в русле интересов потребителя. Так, в последней модели анализатора ТА-2 предусмотрен более простой, надежный и безопасный электрохимический способ формирования ртутно-пленочного электрода и осуществлена стабилизация параметров вибрации рабочего электрода, что позволило существенно снизить невоспроизводимость, например, пиков Zn, Cd, Pb, Cu с 10% до 4%. Увеличен срок работы используемого в анализаторе хлорсеребряного электрода сравнения, повышена его стабильность и воспроизводимость по потенциалу, снижено омическое сопротивление и увеличена нагрузочная способность. При серийном производстве электродов (несколько тысяч

штук в год) и их использовании в массовом анализе особое значение приобретает идентичность и воспроизводимость вольтамперных характеристик. Разработана технология изготовления такого электрода для определения Hg и As методом литья в прессформу смеси полиэтилена и сажи. Изготовленные по такой технологии графитовые электроды характеризируются низким значением остаточного тока и позволяют надежно определять As от 0,00002 мг/л при времени электролиза 300 сек, а Hg -от 0,00005 мг/л при времени электролиза 200сек. Электрод работает стабильно в течение 2-3 месяцев без обновления золотой пленки благодаря специальному режиму электрохимической обработки. Анализатор ТА-2 снабжен более удобным и надежным механизмом крепления электродов и озоновым фильтром. Постоянно совершенствуется программное и методическое обеспечение. Создаются новые методики КХА с акцентом на экспрессность. Разработано программное обеспечение «VALab» с множеством дополнительных возможностей, делающих работу аналитика более удобной и эффективной. С целью автоматизации, снижения трудоемкости и упрощения одной из сложнейших стадий анализа - пробоподготовки, разработаны и выпускаются программируемые двухкамерные быстродействующие печи ПДП, специализированные для ИВ-анализа. Использование для изготовления печей конструктивного материала с высокими теплоизоляционными свойствами, расположение нагревательных элементов внутри печи, дополнение печи открытой камерой (плиткой) для выпаривания, одновременный программный способ управления печью и плиткой и другие конструктивные особенности позволили обеспечить высокие потребительские свойства печи. Разработан и выпускается фотоминерализатор УФО, позволяющий осуществлять одновременное УФ-облучение девяти проб при перемешивании раствора. Практика показывает, что потенциальные возможности метода ИВ далеко не исчерпаны. Их дальнейшая реализация позволяет надеяться, что он станет альтернативой дорогостоящим методам.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАК СРЕДСТВО ВНЕДРЕНИЯ В ШИРОКУЮ ПРАКТИКУ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШОЙ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЛЮБОЙ ГЕОМЕТРИИ

Иванов Ю.И., Килина И.К.

Кемеровский государственный университет

В вольтамперометрии отсутствует электрод, который можно было бы назвать основным электродом, подобно РКЭ в полярографии. Все известные твердые электроды не дают стабильно воспроизводимого сигнала, поскольку электрохимикам неизвестен простой и эффективный способ очистки рабочей поверхности таких электродов от продуктов электрохимических реакций.

Нами запатентован способ электрохимической обработки электродов из углеродных материалов, который позволяет внедрить в практику электроды с большой рабочей поверхностью любой геометрии, например, штырьковые стеклоуглеродные электроды со сроком службы до 5 и более лет.

В процессе электрохимической обработки в растворе щелочи с добавкой ацетона с поверхности электрода удаляются продукты электрохимических реакций, поверхностно-активные вещества, сглаживаются каверны и микротрещины. Например, поверхность стеклоуглеродного электрода становится похожей на облитую прозрачной глазурью, через которую видны все дефекты структуры, но они более не мешают измерениям.

С помощью штырьковых стеклоуглеродных электродов, обработанных по этому способу, стало возможным, например, определение фенола в воде на уровне 0,001 мг/л без предварительного концентрирования с отклонением от среднего из 3 параллельных измерений не более 30%. С увеличением концентрации фенола в 300 раз отклонение от среднего уменьшается до 10%. Время анализа с пробоподготовкой не более 2-х часов.

При электрохимической обработке торцевой стеклоуглеродный электрод сохраняет свою работоспособность до тех пор, пока не сломается по причине истончения. Для электрода с диаметром рабочей части 2,5 мм этого следует ожидать через 5-20 лет, поскольку промежуток между циклами обработки может быть от нескольких часов до 3-4 недель и зависит только от условий эксплуатации электрода.

Реактивы, используемые при электрохимической обработке углеродных электродов, имеются в любой лаборатории. Электролит может использоваться многократно, срок хранения не ограничен. Специальных знаний и навыков не требуется.

При наличии методики электрохимической обработки один и тот же стеклоуглеродный электрод можно последовательно использовать для определения органических соединений, ртути, мышьяка и тяжелых металлов. Стеклоуглерод или другой углеродный материал– это всего лишь подложка, подготовив которую соответствующим образом, можно получить электроды для определении большинства электрохимически активных веществ. Мы предлагаем несколько вариантов обработки стеклоуглерода (электрохимическое полирование, покрытие ртутной или золотой пленками), совокупность которых и позволяет *последовательно* определять различные вещества на одной подложке.

ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРДИОПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ивановская Е.А., Боблева Ю.В.

НИИ кардиологии ТНЦ СО РАМ
634012 Томск, Киевская 111а.

В настоящее время отмечается рост сердечно-сосудистых заболеваний. Одновременно, на рынке лекарственных средств появляется большое количество препаратов, используемых при лечении сердечно-сосудистых заболеваний. Поэтому исследование препаратов экспрессными методами является актуальным в оценке эффективности лечения больных. Одним из таких методов является инверсионная вольтамперометрия, которая отличается абсолютной чувствительностью и избирательностью при определении анализируемого объекта. Используемая минимальная пробоподготовка биологического материала сделала метод инверсионной вольтамперометрии экспрессным при определении лекарственных веществ.

На базе лаборатории Томского НИИ кардиологии были разработаны методики определения кардиопрепаратов различных классов бета-блокаторы (верапомил, корданум, обзидан), антагонисты кальция (дилтиазем), сердечные гликозиды (дигоксин), а также препараты назначаемые при гиперлипидемии (эндурацин). Разработанные методики позволили провести фармакокинетические исследования препаратов милдронат, корданума, эндурацин и др. Расчет фармакокинетических параметров проводили с помощью математических моделей. Были рассчитаны основные фармакокинетические параметры: начальные и поддерживающие дозировки; период полувыведения; константа элиминации; общий клиренс; объем распределения; эффективные и токсические концентрации. Данные исследования позволяют подобрать дозу индивидуально для каждого больного и наиболее эффективно применять препарат при его совместном приеме с другими лекарственными средствами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ПИТЬЕВЫХ И ПРЕСНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С УГЛЕРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Игнатов В.И., Иванов С.С.

Московский государственный вечерний металлургический институт

Определение микросодержаний серебра в питьевой воде актуально в связи с обеззараживанием питьевой воды ионами серебра, а также с контролем производства электрохимических ионаторов для серебрения воды.

Разработана методика определения микросодержаний серебра в питьевых и пресных природных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Исследовано влияние пробоподготовки; материала твердых индикаторных электродов (углеситалл, стеклоуглерод, импрегнированный графит) и их подготовки к регистрации вольтамперограмм; состава и концентрации фоновых электролитов на аналитический сигнал серебра.

Выбраны условия определения серебра в питьевых и пресных природных водах.

Метод основан на минерализации аликвотной части анализируемой пробы воды после ее выпаривания до влажных солей методом мокрого сжигания смесью азотной кислоты с пероксидом водорода с последующим растворением остатка в фоновом растворе.

При наличии большого содержания органических веществ в пробах природных вод может потребоваться дополнительная обработка пробы в муфельной печи при температуре 400^{o}C с последующей кислотной обработкой остатка, выпариванием кислоты и растворением полученных солей в фоновом электролите.

Полученный раствор переносят в электрохимическую ячейку, концентрируют серебро на фоне 0,1 М раствора азотнокислого калия (натрия) электролизом при заданном потенциале на поверхности твердого индикаторного электрода и растворяют концентрат с регистрацией переменнотоковой вольтамперограммы при анодной развертке потенциала.

Влияние хлорид ионов из хлоридсеребряного электрода сравнения устраняют использованием электрода с двойным соединением: первое пространство заполнено насыщенным раствором хлорида калия, а второе – фоновым раствором или соединением электрода сравнения с ячейкой через солевой мостик с фоновым раствором.

Мешающее влияние меди на определение серебра в пробе анализируемой воды устраняют выбором оптимального потенциала предэлектролиза в интервале от –0,3 до –0,6 В.

Методика позволяет определять от 5 до 500 мкг/л серебра и по своим метрологическим характеристикам удовлетворяет требованиям СанПиН и ГОСТ на питьевые и природные воды.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Изаак Т.И., Мокроусов Г.М.

Томский государственный университет

В последние годы значительно увеличился объём исследовательских работ, связанных с созданием литиевых аккумуляторов с твёрдым полимерным электролитом (ТПЭ). Смысл использования ТПЭ сводится к

возможности создания на их основе тонкослойных конструкций с большим отношением рабочей поверхности к объёму аккумулятора, в частности для электромобилей. Однако существующие ТПЭ характеризуются низким значением электрической проводимости при комнатной температуре. Нами созданы твёрдые электролиты на основе акрилового сополимера, которые способны удерживать апротонные растворители и, сохраняя хорошие механические свойства, имеют высокую электропроводность. Их применение в литиевых источниках тока зависит от электрохимической стабильности полимерной матрицы и растворителя, а также возможности электровыделения лития.

Нами исследованы ТПЭ с диметисульфоксидом (ДМСО), пропиленкарбонатом (ПК) и формамидом (ФА). Исследования электрической стабильности и электровыделения лития проводились методом циклической вольтамперометрии. Для работы с ТПЭ использовалась трёхэлектродная ячейка оригинальной конструкции со вспомогательным электродом и электродом сравнения, выполненными из платины. Рабочий электрод платиновый или ртутно-плёночный. Сборка электрохимических ячеек проводилась в аргоновом боксе, собранные ячейки тщательно герметизировались.

Показано, что электрохимическая стабильность ТПЭ на основе акрилового сополимера определяется свойствами введённого растворителя, а не полимерной матрицы; в случае ПК и ДМСО она ограничена –3,7 ÷ –3,8 В, для ФА ~ –2,2 В. На вольтамперограммах, полученных при использовании платинового электрода в качестве рабочего, пиков, характеризующих процессы накопления/растворения лития не наблюдалось. Накопление лития имеет место на ртутно-плёночном электроде при потенциалах для ДМСО - –2,1 В, для ПК - –1,9 В. При добавлении в состав ТПЭ формамида выделившийся металл взаимодействует с растворителем. Электролиты с ДМСО и ПК можно использовать в тонкослойных литиевых источниках тока, вследствие их высокой электропроводности, электрохимической стабильности и возможности выделения (растворения) металлов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (1990 – 1998 г.г.)

Кабанова О.Л., Широкова В.И., Маркова И.В., Андрианова Т.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, 117975, ГСП - 1, Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: shirokova@geokhi.ru

Настоящая работа является продолжением наукометрических исследований публикаций по электрохимическим методам анализа неорганических веществ, выполненных в 1990 – 1998 г.г. и, частично, в 1999 г. Аналогичные данные за 1955 – 1973 г.г. приведены в [1], а за 1974 – 1989 г.г. в [2]. Анализируются тенденции развития и изменение числа

публикаций по различным разделам электроаналитической химии во времени, соотношение числа публикаций по каждому из методов к суммарному числу публикаций за год в мировой и отечественной литературе и другие вопросы. В последние годы общее число работ колеблется около 1000 за год. Как и ранее, в электроаналитических работах одними из основных являются промышленные, медицинские, экологически важные объекты. Больше прочих методов на практике используются потенциометрия, в том числе ионселективные электроды, вольтамперометрия, особенно инверсионная вольтамперометрия, кондуктометрия и амперометрия с хроматографическим разделением веществ. Продолжает развиваться и кулонометрия, как метод высокоточного безэталонного определения состава и содержания веществ. За последние годы метод вольтамперометрии догоняет по вкладу работ потенциометрический метод определения, а на конференциях [4 - 6] и перегоняет последний. В 1997г. впервые за многие годы вклад метода вольтамперометрии в общее число работ стал больше (40%) по сравнению со вкладом потенциометрии (чуть больше 30%). В 1996 и 1998 г.г. вклады этих методов в суммарное число работ практически одинаковы. Равное количество работ по этим методам имеет место в «Журнале аналитической химии» в 1998 и 1999 г.г. Однако, в журналах «Заводская лаборатория», «Диагностика материалов» за 1998 – 1999 г.г. и «Analytical Chemistry» в 1998 г. работ по вольтамперометрии значительно больше, чем по потенциометрии. Наблюдаемая тенденция увеличения доли публикаций по вольтамперометрии связана не в последнюю очередь с появлением новых направлений, таких, как ультрамикроэлектроды, модифицированные электроды, адсорбционная инверсионная вольтамперометрия. Наибольшее число работ посвящено определению Cu, Pb, Cd.

Наукометрический анализ публикаций показывает большой вклад электрохимических методов в аналитическую химию неорганических веществ и перспективность развития этих методов в будущем.

Литература

1. Кабанова О.Л., Курилина Н.А. Публикации по электрохимическим методам анализа неорганических веществ в 1955 – 1973 г.г. // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. N12. С.2432.
2. Кабанова О.Л., Баканова Л.В., Маркова И.В., Широкова В.И. Наукометрическое изучение публикаций по электрохимическим методам анализа неорганических веществ (1974 - 1989г.г.) // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46. N5.С.1004.
3. International Congress on Analytical Chemistry. Moscow. Russia. June 15-21. 1997 //Book of Abstracts. Volume N.I, II.
4. European Society for ElectroAnalytical Chemistry. University of Coimbra. Coimbra, Portugal. 24-28 May. 1998. // Book of Abstracts.
5. 2-ая Всероссийская конференция «Экоаналитика». Краснодар. 20-25 сентября 1998. //Труды конференции.
6. Pre-satellite Symposium of the 49th ISE Meeting on the New Trends in Electroanalytical Chemistry. Abstract Book. September 10-12, 1998. Hoam Convention Center, Seoul National University.

РЕДОКСМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ

Каверин А.В., Писаревский А.М.

С.-Петербургский государственный университет, химический факультет.

Мониторинг концентрации растворенного в воде кислорода важен для многих отраслей науки и техники. Общепринятый стандартный метод Винклера, основанный на химических реакциях перевода растворенного кислорода в молекулярный иод с его последующим титриметрическим определением, не обеспечивает той точности, которая необходима сегодня в области концентраций меньших 1 мгO_2/дм^3. Обсуждаются два принципиальных момента: селективность индикаторного электрода и кулонометрическое введение стандартной добавки иода в ходе анализа. Высокая селективность платиновых индикаторных электродов с модифицированной поверхностью к компонентам редокс-системы иод-иодид обеспечивает электрохимическую обратимость вплоть до концентраций молекулярного иода $2.5\cdot10^{-6}$ М (соответствует $1.25\cdot10^{-6}$ моль O_2/дм^3 при определении растворенного кислорода). Кулонометрическое введение стандартной добавки иода выполнялось в варианте без разделения катодного и анодного пространства с использованием микрокатода, что упрощает конструкцию электрохимической ячейки и облегчает процедуру определений[1]. Выбор тока генерирования($\leq3\cdot10^{-3}$ А) проводился таким образом, чтобы анодное окисление иодида проходило при потенциалах, близких к равновесным значениям ($i_{ген}\leq3\cdot10^{-3}$ А). Стандартная добавка иода, в пересчете на молекулярный кислород, всегда была не меньше, чем определяемая величина. В выбранных условиях электрохимическое генерирование стандартных добавок точнее и надежнее традиционного использования калибровочных графиков. Для модельных растворов определения выполнены до 0.04 мгO_2/дм^3 с погрешностью не превышающей 5 %отн. Для концентраций выше 0.5 мг O_2/дм^3 погрешность снижается до 1 %отн. При концентрации ≤0.02 мг O_2/дм^3 потенциалы индикаторных электродов становятся нестабильными во времени.

Обсуждаются характеристики потенциометрического определения молекулярного кислорода в водных растворах в сравнении с титриметрическим. В области ниже 1 мг O_2/дм^3 потенциометрический анализ оказывается вполне конкурентноспособным. Перспективными областями применения являются работа в полевых условиях в полуавтоматическом режиме, калибровка амперометрических анализаторов и др.

Литература

1. А.М. Писаревский, И.П. Полозова, Николаев Ю.И. и др. Возможности потенциометрической методики определения остаточного активного хлора в питьевой воде. // Вестник СПбГУ, 1992, сер. 4, вып. 1, с. 29-35.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В КОНТРОЛЕ РЯДА ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СЛУЖБАХ САНЭПИДЕМНАДЗОРА

Кадыкова Е.А., Королева О.Н.**, Быкова Л.Н.***,
Ахмадьярова Д.И.***, Давлетчин Д.И.***, Горобец А.И.****,
Салихджанова Р.М.-Ф.****

*Центр госсанэпидемнадзора Зеленоградскоого административного округа г. Москвы, Центр госсанэпидем надзора г. Протвино **,
Московский государственный текстильный университет ***,
Московский институт радиотехники электроники и автоматики ****

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) переменного тока была использована при анализе питьевой водопроводной , скважинной, природной и сточных вод, осадков в виде дождя и снега; пищевого сырья и продуктов питания (муки, круп, мясных кондитерских изделий, овощей, фруктов, растительного масла, мясных и рыбных консервов, алкогольных и безалкогольных напитков), почв и атмосферного воздуха на содержание ионов и аэрозолей Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Fe, Mo, Co, Cr, Hg и As. Обработку методик и анализа проводили на модернизированных полярографах ПУ-1М и ПЛС-1М, а так же на полярографе нового поколения ПЛС-2А. Все установки работают с ЭВМ и снабжены программным обеспечением с экспертной системой, обеспечивающими автоматизированный режим работы по анализу аналитического сигнала, проведению его статистической обработки, расчету концентраций в его анализируемом продукте и распознаванию определяемого объекта. В экспериментах использовали ртутный статический электрод, ртутный графитовый и золоченый электроды. Последние два электрода использовали при определении Hg и As. Для контроля ионов As применяли также постояннотоковую ИВ с электрическим дифференцированием сигнала. Правда, режим вольтамперометрии переменного тока оказался более чувствительным и избирательным. Определение проводили на уровне ниже ПДК на продукт анализа.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ АД-АТОМАМИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕСИТАЛЛОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Каменев А.И., Алов Н.В., Витер И.П., Ковальский К.А., Осколок К.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В электрохимическом анализе поверхность твердых электродов на стадии подготовки электрода к измерениям или при выполнении измерений всегда модифицируется ад-атомами металлов, находящимися на поверхности электрода и в исследуемом растворе в качестве основных определяемых компонентов или микропримесей. Поскольку именно процессы электрохимического модифицирования поверхности электрода

ад-атомами определяют природу, особенности и характеристики аналитических сигналов, эти процессы играют существенную роль и на начальных стадиях образования новой фазы и электрокристаллизации, и, в дальнейшем, при формировании электрохимических концентратов и аналитических сигналов. Сложность проблемы и интегральный характер результатов электрохимического исследования указывают на необходимость использования спектроскопических (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа) и микроскопических методов (растровой электронной микроскопии) в сочетании с электрохимическими измерениями. Исследовались процессы формирования электрохимических концентратов индивидуальных компонентов (Cu, Cd, Pb) и бинарных систем с Cu на поверхности углеситалловых электродов различного радиуса в условиях метода инверсионной вольтамперометрии с использованием компьютеризованного вольтамперометрического комплекса. Для получения циклических вольтамперограмм применяли электрохимическую систему PAR-370.

Установлена зависимость элементного состава и морфологии модифицированной поверхности электрода от концентрации и природы металла в растворе, радиуса электрода, времени электролиза и потенциала, типа межметаллического взаимодействия. Предложены феноменологические модели формирования электроконцентратов металлов и сплавов на поверхности углеситалловых электродов. Установлен характер зависимости параметров аналитических сигналов от предполагаемого механизма образования и роста зародышей металла, распределения по поверхности электрода и по глубине электроконцентрата, радиуса электрода. Обсуждена возможность реализации процессов образования новой фазы и роста атомных кластеров (зародышей) путем формирования островков (механизм Фольмера — Вебера), послойного роста (механизм Франка — ван дер Мерве) и образования монослойного покрытия с островками (механизм Странского — Крастанова).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Каменев А.И., Ковальский К.А., Коваленко М.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Исследованы условия формирования инверсионных аналитических сигналов свинца и меди на электрохимически модифицированных электродах. Зависимости параметров аналитических сигналов от потенциала и времени электролиза, скорости развертки были сопоставлены для микро-, макро- и ультраэлектродов (УМЭ). Исследования выполнены с использованием электродов из углеродных материалов (графита, стеклоуглерода, углеситалла) и благородных металлов (платины и серебра).

Сопоставление результатов измерений, выполненных для индивидуальных деполяризаторов в тех же условиях, что и для смеси, показало, что наличие второго компонента в исследуемом растворе не сказывается заметным образом на характере изучаемых зависимостей.

В случае использования ультрамикроэлектродов установлена возможность модифицирования поверхности электрода адатомами ртути, то есть получен ртутно-графитового варианта УМЭ. При введении ртути в анализируемый раствор потенциалы пиков свинца и кадмия смещаются к менее отрицательным значениям. Сигнал свинца увеличивается при введении ртути в раствор, однако, дальнейшее увеличение концентрации ртути приводит к уменьшению высоты пика свинца и ухудшению его формы. По-видимому, это связано с диффузией свинца в ртутном покрытии. Проверка правильности результатов определений проводилась способом “введено-найдено”. Определение проводилось методом добавок.

Для исследования условий определения тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu) методом инверсионной вольтамперометрии были также использованы водно-спиртовые среды. Исследования проводились на электроде, хранящемся в 20%-ном спиртовом растворе, то есть на химически модифицированной поверхности электрода. Содержание спирта в растворах составляло 38.4%. Концентрация ионов изучаемых металлов в модельных растворах составляла $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Установлено максимально допустимое соотношение концентраций Cd(II) и Pb(II), при котором возможно одновременное определение этих ионов в водно-спиртовых растворах. Количественно показано, что 100-кратный избыток Pb(II) не мешает определению Cd(II). Однако при повышении концентрации Cd(II) полуширина сигнала возрастает, и уже при его 10-кратном избытке наблюдается перекрывание пиков электрорастворения рассматриваемых металлов. Проведено определение n•1—n•10 мкг/л примесей тяжелых металлов в алкогольных напитках и минеральных водах.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА НА ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА БРОМИДНОМ ФОНЕ

Каменев А.И., Лушов К.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Методом инверсионной вольтамперометрии исследованы кинетические особенности процессов электроосаждения серебра и золота на твердых электродах.

Изучены зависимости параметров сигналов от потенциала ($E_э$) и времени электролиза $t_э$, скорости развертки потенциала v, концентрации фонового электролита $C_ф$, а также были построены соответствующие градуировочные зависимости.

Работа проводилась на анализаторе вольтамперометрическом АВА-1, сопряженном с ЭВМ. Применялась трехэлектродная схема ячейки: рабочий – пирографитовый, сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновая проволока. В качестве фонового электролита использовали растворы 0.004 – 0.08 М HBr. Найдено, что оптимальный $E_э$ для Ag и Au составляет = -0.9 и -0.8 В соответственно.

Для Au(III) рассчитан коэффициент (dI/dQ)/v = 6.2 ($t_э$ = 10 – 120 с), а также βn = 0.43. Значение $dE_п/d(\lg v)$ = 0.089 (v = 0.005 – 0.3 В/с) соответствует необратимому процессу с βn = 0.66. Зависимость $E_п – \lg(C_ф)$ линейна в указанном интервале концентраций HBr и имеет угловой коэффициент = -0.074, откуда для необратимого процесса, при βn = 0.66, число лигандов x = 1.9. Градуировочные графики (N = 6) были построены в диапазонах $2*10^{-8}$ – 10^{-7}, 10^{-7} – 10^{-6}, 10^{-6} – 10^{-5} М. Рассчитан $C_{min} = 1.8*10^{-8}$ М.

Для Ag(I) коэффициент (dI/dQ)/v = 12.7 ($t_э$ = 20 – 90 с), откуда, если предположить наличие необратимого процесса, βn = 0.89. Зависимость $E_п – \lg(v)$ линейна в следующих диапазонах: 0.01 – 0.1 В/с (наклон графика 0.011), что характерно для адсорбционного процесса; и 0.25 – 1.0 В/с (угловой коэффициент 0.055), что соответствует необратимому процессу с βn = 0.93. Рассчитанное с использованием зависимости $E_п – \lg(C_ф)$ число лигандов x составляет 1.7. Полученные в диапазоне $5*10^{-8}$ – $5*10^{-6}$ М зависимости I – C_{Ag} и Q - C_{Ag} нелинейны и описываются изотермой Ленгмюра, что можно объяснить наличием адсорбционных процессов.

На основании полученных данных можно предположить, что процессы электрорастворения золота и серебра отличаются от обратимых и описываются следующими схемами:

$Au^0 + 2Br^- - e \rightarrow [AuBr_2]^-$

$Ag^0 + Br^- - e \rightarrow AgBr_{адс}$; $AgBr_{адс} + Br^- \rightarrow [AgBr_2]^-$

“ВИРТУАЛЬНЫЙ” ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР НА БАЗЕ ПРИБОРА АВА-1 И ИНТЕРФЕЙСНОЙ ПЛАТЫ L-154

Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А., Ковальский К.А.

МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

“Виртуальные” приборы [1] объединяют в одну измерительную систему персональные компьютеры и электрохимическое оборудование. Программные и аппаратные ресурсы более широко используется для сбора, обработки и представления данных. Современные компьютеризованные системы позволяют существенно изменять условия их функционирования вплоть до реализации новых вариантов аналитических методов путем изменения компьютерных программ. Разработано оригинальное программное обеспечение для прибора АВА-1, совмещенного с персональным компьютером с помощью интерфейсной платы L-154,

позволяющее на данной установке проводить измерения следующими методами:

- анодная и катодная постояннотоковая и переменнотоковая синусоидальная вольтамперометрия с “линейной” (ступенчатой) разверткой потенциала,
- анодная и катодная инверсионная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала,
- инверсионная вольтамперометрия с наложением переменного синусоидального напряжения,
- анодная и катодная дифференциально-импульсная прямая и инверсионная вольтамперометрия.

В используемых методах возможно изменение амплитуды, частоты и фазового угла для переменного напряжения, длительностей времен и величин потенциалов на стадиях регенерации электрода, успокоения исследуемого раствора и электроконцентрирования, длительности импульса и времени задержки. Кроме того, программное обеспечение позволяет проводить сглаживание экспериментальных кривых и фильтрацию помех. Программа позволяет также складывать и вычитать кривые, конструировать базовую линию и вычитать остаточные токи [2], вычислять высоты, площади, потенциалы и полуширины пиков в автоматическом режиме. Используются операционные системы WINDOWS 95/98 и удобный для пользователя графический интерфейс.

Литература

1. В помощь аналитику-практику: виртуальные приборы в электрохимическом анализе / Под ред. В.А.Демина. СПб, фирма “Алтей”. 1997. 111 с.
2. Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А. / В кн.: Высокие технологии в промышленности России. М., 1999. С.284-296.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ АНАЛИТИЧЕСКИМИ СИГНАЛАМИ

Каменев А. И., Чернова Н. А., Румянцев А. Ю.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Выделение аналитических сигналов многокомпонентных смесей относится к "обратным" задачам, которые характеризуются множеством решений. Для преодоления возникающих трудностей наряду с химическими и аппаратурными подходами (например, подбор фонового электролита, маскирование, способ регистрации сигнала и т.д.) все большее применение находят различные методы математического анализа и статистики, самыми распространенными из которых являются методы наименьших квадратов и численного дифференцирования. Известно также применение для решения указанной задачи теории преобразований Фурье, аппарата матричной алгебры и факторного анализа, методов распознавания образов и теории информации. Вместе с тем, выбор одного верного решения, отвечающего конкретной ситуации, практически невозможен без

привлечения дополнительной информации экспериментального характера и некоторых ограничений, например, на вид функции и взаимное расположение соседних сигналов, параметры модели и ее адекватность и т. д.

Результаты исследования модельных примеров показывают, что в ряде случаев обсуждаемые методы не позволяют получить единственное решение для обратной задачи. Предложенный подход к решению задачи [1] можно рассматривать как вариант кластер-анализа, т. е. как метод распознавания образов без обучения. Этот метод не требует задания числа компонентов и позволяет, наряду с разложением контура на составляющие, одновременно устанавливать индивидуальность компонентов. Необходимым условием для выделения сигналов (например для систем In(III)-Cd(II), Pb(II)-Sn(II) и др.) было требование возможности линеаризации математической модели и отсутствие асимптотических "хвостов" на получаемых кривых. Разработан алгоритм разделения перекрывающихся сигналов (и их количественной оценки), имеющих форму пиков, основанный на предположении об аддитивности сигналов индивидуальных компонентов. Предложены модели, описывающие сигналы в переменнотоковой полярографии и вольтамперометрии, проведено их экспериментальное обоснование и обоснование способа выявления и вычитания базовой линии. Обсуждены достоинства и ограничения предложенных подходов, даны практические примеры выделения сигналов из сложного контура "электрохимического" спектра.

Литература

1. Чернова Н. А. //Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 12. С. 2111-2118.

ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Камышов В.М., Белышева Г.М., Малахова Н.А.,
Стожко Н.Ю., Алешина Л.В.

Уральский государственный экономический университет
620219, Екатеринбург, 8 Марта 62, тел./факс 22 24 15, E-mail: baz@usue.ru

При санитарном контроле питьевых, природных, сточных вод, пищевых продуктов и продовольственного сырья на содержание тяжелых металлов целесообразно использовать метод инверсионной вольтамперометрии, сочетающий простоту инструментального оформления с низкими пределами обнаружения. Разработка методик количественного определения ионов металлов в интервале концентраций испытуемых растворов (мкг/л) 0,5 - 2000 для Cu (II), 0,2 - 2000 для Pb (II), 0,1 - 1000 для Cd (II), 10 -10000 для Zn (II), 1,0 -1000 для Cr (VI) и Ni (II), 2,0 - 4000 для Mn (II), 1,0 -10000 для Mo (VI), 20 - 1000 для Sn (II+IV), 2,0 - 1000 для As (III) в водах и пищевых продуктах проведена с использованием инверсионного вольтамперометрического анализатора серии «ИВА - 3А»

(№15168-96 ГосРЕЕСТРа), а также твердофазных импрегнированных (ТФИ) и толсто-пленочных углеродсодержащих сенсоров (ТП), изготовленных в НПВП «ИВА» г.Екатеринбурга. Выбраны оптимальные условия определения каждого из элементов: режимы поляризации рабочего электрода при накоплении, регистрации и регенерации поверхности электрода, состав фонового электролита, pH. Амальгамообразующие металлы (Cu, Pb, Cd, Zn, Sn) определяют либо на ТФИ в режиме *in situ* после добавления в раствор $1x10^{-4}$ M Hg^{2+}, либо на ТП, предварительно модифицированных каломелью. Для определения содержания меди, свинца и кадмия в водах в качестве фонового используется раствор 0,5 M HC1, в пищевых продуктах - 0.04 M HC1 + 0,14 M NaC1. Содержание ионов цинка определяется в ацетатно-хлоридном буферном растворе (pH 5,5±0.5). Мешающее влияние меди устраняется введением в раствор ионов галлия(III). Предложен способ определения содержания олова и свинца в консервированных продуктах, расфасованных в жестяную тару. В основе разработанных методик определения ионов никеля, марганца, хрома в водах лежит адсорбционное концентрирование на поверхности графитового электрода комплексов этих металлов с органическими реагентами (.диметилглиоксимата никеля (II), дифенилкарбазонатов Mn(II) и Cr (III). Ионы молибдена концентрируют в результате электрохимического восстановления Mo (VI) и связывания продукта электродной реакции Mo (V) антипирином и роданидом калия в малорастворимое соединение. Для определения мышьяка в водах и пищевых продуктах применяется методика, основанная на концентрировании ионов As (III) на поверхности золото-пленочного графитового электрода. Минерализацию пищевых продуктов осуществляют сухим озолением в соответствии с ГОСТ 26929-94 и экспресс-методом (в течение 15 - 30 минут) путем мокрого озоления серной кислотой и перекисью водорода. на установке «Digestahl Disgestion Apparatus Model 23120-21» производства Hach Company (США). Все методики метрологически аттестованы в Уральском институте метрологии, часть из них включена в ГосРЕЕСТР методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды и в проект ГОСТа по анализу пищевых продуктов методом инверсионной вольтамперометрии.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНСОДЕРЖАЩИХ ПИРЕТРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

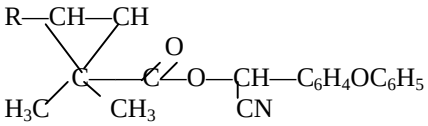
КАРАНДИ И.В., БУЗЛАНОВА М.М.

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН
117813 МОСКВА ГСП-1 УЛ. ВАВИЛОВА, Д.28

Синтетические пиретроиды являются перспективной группой пестицидов. Они используются в качестве химических средств защиты

растений широкого спектра действия, для борьбы с педикулезом и др. Среди них большое распространение получили соединения ряда цианпроизводных циклопропанкарбоновой кислоты.

Известно, что в результате гидролиза подобных соединений происходит их разложение с образованием альдегида и выделением свободного цианида. Нами предложен метод определения циансодержащих пиретроидных соединений типа



где R: CCl_2=CH-; CBr_2=CH-; CF_3-CCl=CH-, в промышленных препаратах "Ципи", "Каратэ", "Децис", на основе циперметрина, цигалотрина и дельтаметрина, соответственно.

Метод основан на потенциометрическом титровании цианид-иона, выделившегося при щелочном гидролизе образца, раствором азотнокислого серебра с использованием ИСЭ.

Щелочной раствор образца кипятили в течение 5 мин. и после нейтрализации проводили аргентометрическое титрование с сульфидселективным и каломельным электродами.

Для подтверждения результатов анализа одновременно проводили определение сложноэфирной группы исследуемых соединений потенциометрическим титрованием избытка щелочи после гидролиза раствором соляной кислоты.

Оба метода давали идентичные результаты.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Карпинец А. П.

Донецкий государственный технический университет

В настоящее время наиболее перспективный метод синтеза высокомолекулярных соединений со специально заданным комплексом физико-химических свойств - электрохимически инициированная полимеризация (ЭХИП) [I]. Вместе с тем исследование ее механизма и контроль кинетики всех стадий осложняется высокой активностью интермедиатов [2], что вынуждает совмещать процессы их электрогенерирования, идентификации и количественного определения. На при -мере ЭХИП стирола (St) и метилметакрилата (ММА) нами обоснована целесооб -разность совместного использования вольтамперометрии на стационарном катоде и ВДЭК, ЦВА, ЭПР и УФ-спектроскопии для анализа продуктов восстановления многокомпонентных систем: 9-флуоренон (К)-

мономер-апротонный растворитель - $MeC1O_4$ (где Me^+: Li^+, Na^+, K^+, Cs^+), $(C_4H_9)_4NClO_4$.

ЭХИП ММА включает: одноэлектронное восстановление инициатора R, образование ионной пары $R^{\cdot-}Me^{+}$(I) и переход электрона от I к эфиру. Для не склонных к ассоциации катионов цезия и тетрабутиламмония ЭХИП реализуется по схеме: $R^{\cdot-}$ + ММА $\rightarrow$R + $MMA^{\cdot-}$. В случае St происходит димеризация I и перенос двух электронов от димера к мономеру. Последующий рост макромолекул. осуществляется по анионному механизму и возрастает в ряду: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+ < (C_4H_9)_4N^+$, т.е. по мере увеличения радиуса катиона фона для St и в обратной последовательности для ММА, что обусловлено различиями в механизме инициирования.

При одинаковом составе фонового электролита скорость ЭХИП виниловых мономеров увеличивается в ряду: ацетонитрил < пропиленкарбонат < диметил -формамид < диметилацетамид < диметилсульфоксид < диэтилформамид, т.е. по мере возрастания донорного числа растворителя и конкурирующей сольватации катионов фона.

Применение спектроэлектрохимических методик и специальных конструкций электролизеров позволяет наблюдать динамику ЭХИП как непосредственно в приэлектродном слое (что важно для изучения формирования полимерных покрытий), так и в объеме раствора, обеспечивает высокую селективность, точность и информативность при исследовании столь сложных систем. Характерно, что вследствие высокой реакционной способности интермедиатов по отношению к компонентам системы ЭХИП и в особенности к следам влаги и кислорода осуществить отбор проб и их анализ другими физико-химическими методами не представляется возможным.

Литература

1.Карпинец А.П., Безуглый В.Д. // Электрохимия. -1992.-Т.28. - №4.- С.638- 653.
2.Безуглый В.Д., Карпинец А.П. //Итоги науки и техники. Электрохимия. 1993. Т.39. С.65-94.

СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ МЕТАНОЛ-БЕНЗОЛ И МЕТАНОЛ-ДИОКСАН

Карпинец А.П.

Донецкий государственный технический университет

В настоящее время в практике электросинтеза [1,2] и электроанализа [3,4] органических веществ широко используются неводные растворители, в том числе смешанные. При исследовании бинарных сред метанол-бензол и метанол-диоксан с помощью физико-химического анализа, ПМР и ИК-спектроскопии нам удалось существенно расширить диапазон диэлектрической проницаемости (ДП: 6,4-32,6) для полярографирования

карбонильных соединений и выявить природу межчастичных взаимодействий компонентов систем.

Установлено, что ароматические кетоны, альдегиды и их гетероциклические аналоги на фоне ацетат лития-хлороводород восстанавливаются с кинетическим ограничением предельного тока, обусловленным их соединением с метанолом. При этом скорость образования (k) перспективных в синтетическом плане полуацеталей зависит от активности карбонильной группы (k коррелирует с $E_{1/2}$ и увеличивается в ряду: бензофенон<ацетофенон<2-тиенальдегид<бензальдегид< 2-фуральдегид<п-хлорбензальдегид< п-бромбензальдегид), структурного и ассоциативного состояния нуклеофильного компонента-спирта.

Обнаружено, что в широком интервале концентраций (0,62-24,74М) метанол даже в инертном тетрахлориде углерода находится в виде цепочечных неразветвленных самоассоциатов-тетрамеров; димеры и мономеры идентифицированы в 0,1М и 0,02М растворах. Введение диоксана вызывает длинноволновое смещение полос поглощения ОН-группы ($см^{-1}$): 128- у мономера, 86- у димера и на 56 у тетрамера, а бензола - соответственно 58, 26 и 18. В итоге образование смешанных ассоциатов происходит лишь в довольно разбавленных растворах спирта (причем межмолекулярная водородная связь в системе метанол-диоксан более прочная, чем в метанол-бензольных средах) и не осложняет полярографирование исследуемых деполяризаторов до ДП 6,4 включительно.

Смещение $E_{1/2}$ карбонильных соединений в более катодную область по мере увеличения содержания бензола и диоксана в бинарных средах с метанолом обусловлено суммарным действием следующих факторов: снижением ДП, изменением межфазового потенциала и сольватации.

Литература

1 Карпинец А.П., Безуглый В.Д // Электрохимия-1992- Т.28-№ 4.-С. 638-653.
2 Карпинец А.П., Безуглый В.Д. //ЖПХ.-1996.- Т.69.-№ 8.-С. 1396-1397.
3. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763с
4. КарпинецА.П//ЖПХ.-1999.-Т.72.-№4. -С. 1-4.

БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ - ТРАНСДЬЮСЕР ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ДЕТЕКЦИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА. ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ БИОСЕНСОРОВ

Карякин Аркадий и Карякина. Елена

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия.
Факс: (7-095) 939 27 42; e-mail: karyakin@chem.msu.ru

Селективные электрокатализаторы восстановления пероксида водорода необходимы для разработки химических и биологических сенсоров. Берлинская лазурь, в определенных условиях осаждаемая на поверхность стеклоуглеродного электрода, может служить селективным

электрокатализатором восстановления H_2O_2 в присутствии кислорода. Детекция H_2O_2 в дождевой и грунтовой воде, а также в сточных водах после дезинфекции важна для современной экологии. Биосенсоры на основе оксидаз составляют более 90% всех производимых в настоящее время биоаналитических устройств. Принцип работы таких биосенсоров основан на детекции либо кислорода, либо пероксида водорода, образующихся в результате ферментативной реакции. Детектирование H_2O_2 более перспективно, т.к. позволяет снизить предел обнаружения [1]. В работах нашей группы впервые было показано, что электрокатализатор восстановления пероксида водорода на основе Берлинской лазури, селективный в широкой области потенциала и позволяющий детектировать H_2O_2 при 0.0 В и ниже, может использоваться для создания амперометрических химических и биологических сенсоров [2,3]. Благодаря таким свойствам, как высокая селективность и активность, сходная с биокатализом, электрокатализатор был назван “искусственная пероксидаза”. Проведена стабилизация электрокатализатора, препятствующая его вымыванию с поверхности электрода при катодных потенциалах. Гидродинамические вольтамперограммы восстановления H_2O_2 указывают на перенос двух электронов в одном каталитическом цикле. Операционная стабильность электродов, модифицированных Берлинской лазурью, сильно зависит от емкости буфера поддерживающего электролита. В нейтральных водных растворах продуктом электрокаталитического восстановления H_2O_2 является OH^-. Свойства электрохимического трансдьюсера позволили создать биосенсоры для анализа низких концентраций анализируемых веществ (предел обнаружения менее 0.1 мкМ) и практически независящих от восстановителей.

Литература

1. O'Connell P. J., O'Sullivan C. K., Guilbault G. G. *Anal. Chim. Acta* ***373***, (1998) 261.
2. A.A. Karyakin, O.V. Gitelmacher, E.E. Karyakina. *Anal. Chem.* **67** (1995) 2419.
3. А.А. Карякин, Е.Е. Карякина. Журнал РХО им. Д.И. Менделеева, (1998) том XLII (1-2), стр.86.

Авторы благодарят грант ИНКО-Коперникус (NPL 979027) за поддержку работы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАФИТОВОМ ОБНОВЛЯЕМОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Кирюшов В.Н., Вайс А.А., Скворцова Л.И.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск

В последнее время считают, что концентрацию ионов серебра в фиксажных растворах в широком диапазоне концентраций 0,1-3000 мг./л удобнее определять методом инверсионной вольтамперометрии [1,2]. Мешающее влияние основных компонентов фиксажного раствора

устраняют селективной адсорбцией определяемого иона на поверхности графитово-пастового электрода, модифицированного кератином [1], или адсорбцией роданидных комплексов серебра на углеродном электроде специальной конструкции [2].

В настоящей работе предложено определять концентрацию ионов серебра в фиксажных растворах на графитовом электроде, поверхность которого обновляют в анализируемом растворе на датчике конструкции ИХТТМ СО РАН [3]. Мешающее влияние лигандов $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, комплексующих серебро, устраняют их окислением 0,1 Н раствором J_2 в присутствии 2-3 капель 0,5% крахмала в качестве индикатора. Обработанную йодом аликвоту фиксажного раствора разбавляют до 25-50 $см^3$ фоновым раствором 0,2 М KJ, иодидный комплекс серебра восстанавливают до металла на электроде при потенциале -(0,75 -0,82) В относительно насыщенного каломельного электрода и при анодной развертке потенциала от -0,82 В до -0,2 В регистрируют аналитический инверсионный пик растворения осажденного серебра в области потенциалов -0,35 В (НКЭ). Ток пика прямо пропорционален концентрации серебра в разбавленной пробе в диапазоне 1-10 мг/л при накоплении в течение 30-120 с без перемешивания и в диапазоне 0,02-1 мг/л при накоплении в перемешиваемом растворе. Фиксажные растворы, содержащие более 250 мг/л Ag, предварительно разбавляют дистиллированной водой в 25 раз. Скорость анодной развертки потенциала 100 мВ/с. Анализ проводят методом внешнего стандарта. В качестве стандартного используют раствор 0,1 М $Na_2S_2O_3$ + 0,2 М Na_2SO_3, содержащий 100-150 мг/л Ag., приготовленный растворением точной навески соли $AgNO_3$. Аликвоту этого раствора (1 $см^3$) готовят к анализу также, как аликвоту пробы фиксажного раствора.

Метод проверен на реальных фиксажных растворах сравнением результатов анализа с данными определения химическим (1-15 г/л Ag) и атомно-адсорбционным (7 -30мг/л) методами. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,05.

Литература

1. Sugawara K., Motsui H., Yoshi S., Akatsuka K./. Analyst. 1998. V. 123. №10. P.2013-2016.
2. Dillen J.W., Sprules S.D., Borry J.B., Hoggett G.D./ Analyst. 1998. V. 123. №12. P.2905-2907.
3. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П./Ж. аналит. химии. 1997. Т.52. №3. С.1-5.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИВА

Ковалева С.В., Гладышев В.П., Чикинева Н.В.

Томский государственный педагогический университет
Институт химической экологии
Сибирского отделения Международной академии творчества

Исследования, выполненные с использованием метода циклической вольтамперометрии, позволили установить, что при катодной поляризации ртутного макроэлектрода в водных растворах хлоридов и гидроксидов s-металлов при потенциалах более отрицательных –2.2 В протекают процессы образования водородсодержащих амальгам [1-5]. В сложных металловодородных амальгамах s-металлов наиболее отрицательным потенциалопределяющим компонентом является атомарный водород, гидраргированный ртутью HHg_n (-2.18 ÷ -2.15 В), далее следуют гидраргираты s-металлов MHg_m (-2.10 ÷ -1.84 В), третьим компонентом являются амальгамы гидридов s-металлов типа MH_nHg_m (-1.60 ÷ -1.50 В), и, наконец, молекулярный водород (-1.10 ÷ -0.98 В), образующийся при анодном окислении амальгам гидридов s-металлов [4-5]. Открытие новых эффектов, связанных с образованием водородсодержащих амальгам, стало возможным благодаря тому, что в этих работах была использована современная электрохимическая аппаратура, позволяющая записать циклические вольтамперные кривые в широком интервале потенциалов, аналогично циклической осциллографической полярографии, с одной стороны, и новые нетрадиционные подходы к пониманию природы амальгам. Возможность протекания этих процессов находится в согласии с термодинамикой, а экспериментальные величины потенциалов этих амальгам хорошо согласуются с расчетными значениями.. Регистрацию вольтамперных кривых проводили на вольтамперометрических анализаторах ТА-1 и «Волан» с ртутным пленочным электродом на серебряной подложке с поверхностью 0.5-2 мм^2. По положению пиков тока (ПТ) окисления амальгам металлов $M(Hg)_n$ на АВАК относительно пика окисления амальгамы атомарного водорода $H(Hg)_n$, изученные металлы можно разделить на 3 группы: металлы, ПТ которых положительнее потенциала окисления амальгамы атомарного водорода (Na, Ba), металлы, ПТ которых отрицательнее потенциала окисления амальгамы водорода (Li, Ca, Sr) и металлы, ПТ которых совпадают с потенциалом окисления амальгамы водорода (K, Rb). В последнем случае на АВАК наблюдается уширенный ПТ и разрешения пика окисления амальгамы водорода не происходит. Пик окисления амальгамы водорода не мешает получать четкие ПТ окисления натрия и бария на фонах $CaCl_2$, $SrCl_2$, $(CH_3)_4NCl$, LiCl, а так же бария на фоне KCl. Пик окисления амальгам водорода при –2.0 В прописывается между двумя ПТ окисления амальгам указанных металлов. Вместе с тем, пик окисления амальгамы водорода не позволяет разрешать ПТ калия, рубидия на фонах названных электролитов. Пики окисления

амальгам гидридов s-металлов в области потенциалов –1.6 ÷ -1.4 В не оказывает влияния на разрешение ПТ окисления амальгам лития, натрия, кальция, стронция и бария.

Литература

1. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С.1761-1765.
2. Ковалева С.В., Гладышев В.П. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 11. С.1761-1764
3. Гладышев В.П., Ковалева С.В. // ЖОХ. 1996. Т. 66. Вып. 10. С.1753.
4. Ковалева С.В. // Вестник ТГПУ. 1998. Вып. 2. С..
5. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Чикинева Н.В. // Вестник ТГПУ. 1999. Вып. 1. С.15.

"РАСЧЕТНЫЙ МЕТОД" ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В МЕТОДЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ДВУМЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Кожевников И.В., Гаврилова И.С.

Чувашский государственный университет им.И.Н.Ульянова

Одним из электрохимических методов анализа является метод амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами. В этом методе конечная точка титрования обычно определяется графически - построением кривых титрования. Точность полученных данных по графику в большей степени зависит от способа его построения, т.е. в результатах всегда будет присутствовать графическая ошибка. Поэтому для повышения точности результатов разумным и целесообразным является устранение последней, что возможно осуществить на основе математических методов.

Наиболее это заметно при определении точки эквивалентности в случае, когда кривая после точки эквивалентности возрастает сложным образом, т.е. при титрование обратимой системы необратимой (например, ферроцианида калия перманганатом).

Для практических целей важно уравнение, приводимое в книге Делахея, которое в случае одинаковых электродов запишется следующим образом

$$i = \frac{n \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \cdot P_a \cdot (1 - \lambda) \cdot \lambda \cdot C \cdot U = \frac{n \cdot F}{2 \cdot R \cdot T} \cdot P_k \cdot (1 - \lambda) \cdot \lambda \cdot C \cdot U .$$

Определив для конкретной системы веществ при определенном напряжении коэффициенты P, в дальнейшем расчет кривой титрования и определение точки эквивалентности производится по двум-трем начальным точкам титрования - зависимости силы возникающего тока от объема приливаемого титранта. Решая систему получающихся нелинейных уравнений, мы находим концентрацию анализируемого вещества.

Экспериментальная проверка предложенного метода показала достаточно небольшую относительную ошибку определения (0.2-0.6% при концентрации ферроцианида 0.015 н) при уменьшении времени определения и уменьшения расхода реактивов.

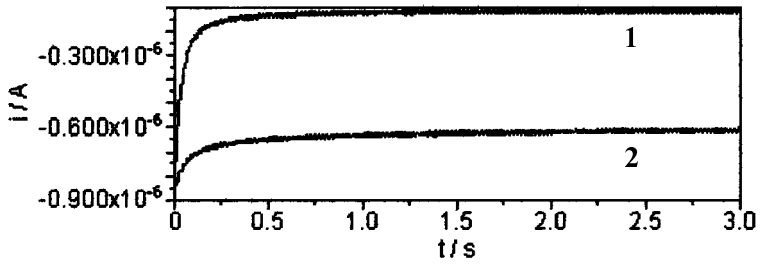
ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА

Козицина А.Н., Брайнина Х.З.

Уральский государственный экономический университет,
620219, Екатеринбург, 8 Марта 62,
тел./факс 22 24 15, E-mail: baz@usue.ru

Развитие методов определения клещевого энцефалита, особенно его экспрессного и простого варианта, весьма важно для ряда регионов Азии, а в последнее время и Европы. Нами предложен новый электрохимический иммуносенсор, в котором используется взаимодействие вируса энцефалита со специфическими антителами и последних с нечеловеческими антителами, мечеными пероксидазой. Антиген иммобилизовали на поверхности или в объеме электрода. В качестве медиаторной системы использовали окислительно- восстановительную пару иод-иодид в присутствии H_2O_2. Сигналообразующей является каталитическая электрохимическая реакция восстановления иода.

Опробованы толстопленочные графитсодержащие электроды (композиты из эпоксидной смолы и различных графитовых порошков), screen-printed электроды на основе графитсодержащих чернил и плоские золотые электроды. Иммобилизацию вируса энцефалита проводили как на поверхности толстопленочных и screen-printed[1] электродов (с помощью глутарового альдегида, нафиона, нитроцеллюлозы), так и вводили вирус в объем электрода. В случае плоских золотых электродов применяли метод ковалентной «сшивки». Иммуноанализ проводили в две стадии: на первой стадии иммуносенсор инкубировали в плазме человеческой крови при температуре $(37\pm1)^0$ С в течение 30 минут; на второй стадии инкубации формировали иммунокомплекс с антителами, мечеными пероксидазой, при температуре $(37\pm1)^0$С в течение 30 минут. Регистрировали хроноамперограмму при потенциале 0,127 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Использовали фосфатный буферный раствор (pH=7,2 ± 0,1), содержащий 10^{-3} М H_2O_2+10^{-3} М KI. Наиболее стабильный отклик получили при использовании screen-printed электродов, содержащих антиген, иммобилизованный в объеме электрода (см рис.).



Хроноамперограммы, зарегистрированные с использованием электродов, не содержащего (1) и содержащего (2) антитела к энцефалиту.

МЕТОД ИВА В МОНИТОРИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗВЕНЬЯХ ТЕХНОГЕННОЗАВИСИМЫХ ПИЩЕВЫХ ЦЕПЕЙ

Колесникова Е.В., Пьяных Г.М., Гладышев В.П.

Институт химической экологииСибирского отделения Международной академии творчества
Государственная станция агрохимической службы «Томская»

Техногенная нагрузка на объекты биосферы приводит к их загрязнению токсичными химическими веществами из числа которых наиболее распространенными в современных технологиях являются соединения тяжелых металлов (Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, As), относимых к приоритетным экотоксикантам. Тяжелые металлы попадают из воздуха и воды в растения и организм животных являющихся продовольственным сырьем для изготовления продуктов питания человека. Реальные пищевые цепи являются техногеннозависимыми, а их звенья депонирующими средами для тяжелых металлов. Государственные системы мониторинга объектов окружающей среды и сертификации сельскохозяйственного сырья и продуктов питания предусматривают определение тяжелых металлов и осуществляются в аналитических лабораториях различных ведомств. Различная ведомственная принадлежность лабораторий аналитической службы и применение разнообразных методов для анализа звеньев пищевых цепей затрудняет прослеживать поведение тяжелых металлов. Рациональным решением этой проблемы является применение одного метода для определения тяжелых металлов как в объектах биосферы, сельхозпродукции так и продуктах питания с использованием унифицированных методик пробоподготовки и анализа. Таким методом является метод ИВА позволяющий определить тяжелые металлы на уровне ПДК как в системе мониторинга вод и почв так и сертификации выращенной на ней сельскохозяйственной продукции и продуктов питания. Определение свинца, цинка, кадмия и меди целесообразно проводить с накоплением на ртутных пленочных электродах, а ртути и мышьяка на твердых металлических электродах. Методики определения ТМ в звеньях техногеннозависимой пищевой цепи используются в настоящее время в лабораториях Томской области и других регионах Сибири.

ОЦЕНКА ПОЛНОТЫ СОРБЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ЗОЛОТА И СЕРЕБРА АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД МЕТОДАМИ ИВА И РФА

Колпакова Н. А., Агеева Л. Д., Ковыркина Т. В., Поцяпун Н. П.

Томский политехнический университет

Задача отделения благородных металлов от неблагородных и раздельного извлечения благородных металлов из растворов сложного

солевого состава может быть решена методом восстановительной сорбции на активных углях.

Нами изучена возможность сорбции как благородных, так и неблагородных металлов из кислых электролитов. Изучение сорбции проводилось на синтетических смесях и стандартных образцах сульфидных медно-никелевых руд (КН-1, КМ-1) и платиновых концентратах (КП-1, КП-2, КП-3, КП-5). Процесс сорбции проводился в течение двадцати минут при облучении ультрафиолетом. Сорбент исследовался методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА), а растворы, оставшиеся после сорбции, исследовались методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Рентгено-флуоресцентные анализы проводились на приборе "Спектроскан" (НПО "Спектрон", г. Санкт-Петербург), а инверсионно-вольтамперометрические анализы – на приборе ТА-1 (НПО "Техноаналит", г. Томск).

Экспериментально показано, что активированные угли из кислых растворов избирательно сорбируют серебро, золото, платину, палладий. Показана возможность сорбции хлоридных комплексов родия из нейтральных и щелочных растворов. Из кислых растворов сорбция комплексов родия возможна только в присутствии восстановителей. В качестве восстановителей исследовались металлический цинк, металлический кадмий, хлорид олова (II).

Сорбция платиновых металлов проводилась на 0,3 г активированного угля из 10 мл раствора, содержащего их в концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$-$1 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Полнота сорбции благородных элементов на активированном угле, изученная двумя методами (ИВА и РФА), составляет 95-100 % . Такие неблагородные элементы как железо, никель, цинк, хром, свинец, кадмий не сорбируются активированным углем. Наблюдается небольшая сорбция меди.

Методами инверсионной вольтамперорметрии и рентгено-флуоресцентного анализа нами изучена полнота сорбции этих ионов на активированных углях различного происхожления. Показано, что происхождение угля практически не влияет на полноту сорбции благородных металлов.

Изучено взаимное влияние элементов при определении их методом РФА. Определение платины, палладия, серебра, золота и родия проводилось во втором отражении по следующим линиям: Pt – Lα 2626 Å, Au – Lα 2252 Å, Pd – Kα 1170 Å, Ag – Kα 1118 Å, Rh – Kα 1229 Å.

Из активированных углей с сорбированными на них благородными металлами формировапись угольно-пастовые электроды. Изучена возможность определения платины, палладия, родия и иридия при их совместном присутствии на электроде методом ИВА. Показана принципиальная возможность использования такого электрода в анализе на платиновые металлы. Проведеные исследования позволили разработать методики рентгено-флуоресцентного и инверсионно-вольтамперометрического определения благородных металлов в

минеральном сырье. Правильность проводимых определений оценивалась методом введено-найдено и по анализу стандартных образцов.

ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, ЗОЛОТА И РОДИЯ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД, ОБЛУЧЕННЫХ УЛЬТРАФИОЛЕТОМ

Колпакова Н. А., Буйновский А. С., Агеева Л. Д., Ковыркина Т. В.

Томский политехнический университет

Активированные угли давно и успешно применяются для извлечения благородных металлов из минерализованных растворов. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию ультрафиолетового облучения (УФО) на механизм и кинетику сорбции благородных металлов. Активированные угли являются полифункциональными материалами, причем их синтетические разновидности характеризуются не только выраженной способностью к молекулярной сорбции, поверхностному комплексообразованию и ионному обмену, но обладают и значительными восстановительными свойствами. Из литературных данных известно, что облучение как кислых, так и щелочных растворов ультрафиолетом приводит к появлению атомарного водорода, усиливающего восстановительные свойства активированных углей. Нами изучены механизм и кинетика сорбции платины, палладия, золота и родия как из кислых, так и щелочных растворов на активированных углях. Адсорбционные измерения проводили методом отдельных навесок в статических условиях при 20^0 С. Величины сорбции (А, мг/г) рассчитывали по убыли концентрации металлов в растворе до и после контакта угля с раствором методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и по количеству сорбированного металла на поверхности угля, определяемого рентгено-флуоресцентным методом анализа (РФА). Сорбция ионов на активированных углях может осуществляться за счет анионного обмена, поверхностного комплексообзования, возможности самопроизвольного восстановления. Без УФО сорбция возможна как по механизму анионного обмена, если содержание благородных металлов не превышает $n\cdot10^{-6}$ г/мл, так и по механизму восстановительной сорбции при содержаниях больше $n\cdot10^{-4}$ г/мл. В случае сорбции комплексов благородных металлов из хлоридных растворов, подвергающихся ультрафиолетовому облучению, сорбция протекает по механизму восстановительной сорбции. Выяснено, что кислотность среды оказывает существенное влияние на сорбциионную емкость активированных углей, что связано вероятно с изменением электрохимического потенциала угля. Сорбционная емкость различных активированных углей без облучения ультрафиолетом (при одном и том же pH) зависит от типа активированного угля. В случае растворов, облученных ультрафиолетом, такой зависимости нет. При исследовании сорбции хлоридных комплексов родия выяснено, что в кислых средах они не

сорбируются активированным углем. При pH 6-13 возможна сорбция хлоридных комплексов Rh (III), что объясняется тем, что при повышении pH электрохимический потенциал поверхности угля смещается в сторону отрицательных значений и становится отрицательнее, чем потенциал восстановления родия. Изучена возможность сорбции платины, палладия, золота и родия из кислых растворов под действием восстановителей: металлического цинка, кадмия, солей двухвалентного олова, а также солей трехвалентного железа, восстановленного до двухвалентного железа за счет ультрафиолетового облучения. Изучена кинетика сорбции без УФО и с УФО в оптимальных для сорбции условиях. Показано, что УФО резко меняет время сорбции для золота, платины.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ НА РТУТНО-ГРАФИТОВОМ, ПЛАТИНОВОМ И ОКСИДНО-ТАНТАЛОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Колпакова Н.А., Дьяченко А.Н., Борисова Н.В., Андреев М.Г.

Томский политехнический университет

В работе исследовались осадки, полученные после электролиза растворов, содержащих только ионы ртути (II), а также осадки, полученные после электроосаждения платины или родия из хлоридных комплексов этих металлов на заранее сформированные ртутные центры на платиновых, импрегнированных графитовых, стеклоуглеродных и оксидно-танталовых электродах. Для изучения осадков использованы кулонометрический анализ анодных поляризационных кривых электроокисления осадков и метод нейтронно-активационного анализа растворов после электрохимического растворения осадка при определенном потенциале. Изучение поверхности электродов проводилось с помощью универсального металлографического микроскопа Nu-2 (Карл Цейс, Иена) с

1300 –кратным увеличением и электронным микроскопом.

Показано, что ртуть осаждается на все электроды в виде капелек. Кривые электроокисления осадков чистой ртути на графитовом и оксидно-танталовом электродах идентичны.Потенциал электроокисления составляет +0,1 В нас. кал. э. Электроокисление осадков ртути с поверхности платинового электрода происходит в области потенциалов +0,4 В. Процесс электрохимического осаждения платины или родия, осуществленный на поверхность ртутно-графитовых, оксидно-танталовых или платиновых электродов приводит к исчезновению капелек и формированию фракталов, характерных для металлических осадков, однако на концах таких осадков можно наблюдать капельки ртути. Нейтроно-активационным анализом исследовались растворы, в которые проводилось электроокисление осадков при различных потенциалах, а также осадки, которые остаются при этом на поверхности электродов. Полученные данные показывают, что процесс

восстановления хлоридного комплекса платины или родия приводит к десорбции ртути с поверхности всех изученных электродов. Такое явление может наблюдаться, если ртуть участвует в окислительно-восстановительной химической реакции с сорбированным на ее поверхности комплексом платины или родия. Это приводит к ускорению процесса электрохимического восстановления хлоридного комплекса платины или родия. Наличие химического взаимодействия между разряжающимся комплексом платины или родия и ртутью позволяет объяснить известные литературные данные когда скорость электровосстановления хлоридных комплексов родия (III) на вращающемся дисковом родиевом электроде на два порядка меньше, чем на р.к. э., а скорость восстановления хлоридного платины на платиновом электроде на два порядка меньше, чем на ртутно- капельном электроде. На сформированных активных центрах платины или родия на поверхности графитовых или оксидно-танталовых электродов также может происходить восстановление ртути. Однако потенциал ее окисления с поверхности платиновых или родиевых активных центров будет отличаться от потенциала электроокисления осадка ртути с поверхности чистых графитового и оксидно-танталового электродов и должен совпадать с потенциалом электроокисления ртути с поверхности платинового электрода (+0,4 В).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Конакбеева Э.Г., Нефедов А.Н., Тастанова А.М.

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы

Впоследнее время возник интерес к использованию в аналитической практике неинертных (реагирующих электродов) для создания вольамперометрических сенсорных датчиков. Примером такого датчика может служить серебряный электрод в щелочных растворах с чувствительностью к ионам теллура(IV). Ранее было показано, что присутствие ионов теллура(IV) в растворе приводит к подавлению второго максимума тока анодного окисления серебра и значительному увеличению первого максимума тока лкисления. Получена линейная зависимость тока окисления серебра отконцентрации теллура в растворе в диапазоне концентраций теллура 5.10^{-3} - 5.10^{-4} моль/л[1]. Дальнейшее исследование электрохимического взаимодействия ионов Te(IV) в щелочных растворах с серебряным электродом проводилось в катодной области потенциалов. С целью расширения концентрационного диапазона определения ионов Te(IV) в щелочных растворах была применена методика инверсионной вольтамперометрии. В результате исследований было показано, что на высоту анодного пика нерастворимой формы теллура влияет потенциал и время накопления субстрата теллура на серебряном вращающемся электроде. Показано, что наблюдается линейная зависимость между концентрацией ионов Te(IV) в растворе и высотой анодного максимума

тока окисления при потенциале электрода 0,02В (электрод сравнения оксидно-ртутный, вспомогательный электрод - платиновая сетка) в диапазоне концентраций 5.10^{-4} - 2.10^{-6} моль/л. Попытка уменьшить предел обнаружения ионов Te(IV) в растворе путем увеличения времени накопления субстрата теллура на серебряном электроде не удалось из-за взаимодействия субстрата теллура и материала электрода. Для расширения предела обнаружения ионов Te(IV) был исследован интервал потенциалов вольтамперной кривой в более катодной области потенциалов до потенциала разложения 10М КОН на серебряном электроде. Оказалось, что в присутствии ионов Te(IV) здесь наблюдается катодная волна восстановления субстрата теллура. Величина предельного тока восстановления зависит от скорости вращения электрода. Волна восстановления имеет сложный характер . Однако, можно предположить, что здесь происходит дальнейшее восстановление теллура до Te(II), причем процесс протекает постадийно. Применяя дифференцирование вольтамперной кривой удалось понизить предел обнаружения ионов Te(IV) в щелочных растворах до 1.10^{-7} моль/л. Таким образом, применение серебряного электрода в качестве сенсора на ионы Te(IV) в концентрированных щелочных растворах позволило решить задачу повышения чувствительности серебряного электрода к ионам Te(IV)/

Литература

1. Конакбаева О.Г., Нефедов А.Н., Тастанова А.М. Определение теллура (IV) на серебряном электроде в концентрированных щелочных растворах.//Международная конференция по аналит. химии. Тезисы докл. - Алматы, 1998. -С.23-24.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

Кондаков В.М., Беклемышев В.Г, Семёнов Е.Н.

Сибирский химический комбинат, г. Северск Томской облости

Искусственный элемент технеций-99 получается в ядерных реакторах как продукт деления ядер урана-235. При переработке отработавшего ядерного топлива контроль распределения технеция-99 в технологических растворах является актуальной задачей. С этой целью разработан кулонометрический метод титрования технеция электрогенерированными при постоянной силе тока реагентами. Для этого использовали реакции восстановления семивалентного технеция до пятивалентного состояния двухвалентным железом, электрогенерированным из трёхвалентного железа, и окисления пятивалентного технеция до семивалентного состояния перманганат-ионом, электрогенерированным из двухвалентного марганца. Точки эквивалентности определяли амперометрически с двумя индикаторными электродами. Определение проводили в ячейке с двумя отделениями, между которыми впаяна пористая стеклянная перегородка, пропитанная гелем кремниевой кислоты. В одно отделение заливали серную кислоту с

концентрацией 10 мол/л и помещали вспомогательный электрод (платиновая проволока диаметром 0,5 мм и длиной 10 мм). Во второе отделение помещали рабочий электрод (платиновая проволока диаметром 0,5 мм и длиной 300 мм) и два индикаторных электрода (платиновая проволока диаметром 0,5 мм и длиной 10 мм). В это же отделение заливали фоновый раствор (объём 3-5 мл) состава: 10 мол/л по серной кислоте, 1 мол/л по фосфорной кислоте, 0,1 мол/л по двухвалентному марганцу и 0,05 мол/л по трёхвалентному железу - и вводили аликвоту анализируемого раствора, содержащую 1-200 мкг технеция. Рабочий и вспомогательный электроды соединяли с источником постоянного тока, с помощью которого на рабочем электроде генерировали двухвалентное железо или перманганат-ион. Ток электрогенерации выбирали таким, чтобы время титрования составляло 3-5 минут. Так как сила генерирующего тока остаётся постоянной, то для измерения количества электричества достаточно измерить время титрования технеция. Для этого регистрировали ток, протекающий через индикаторные электроды, к которым прикладывали напряжение 100-200 мВ. Кривую титрования регистрировали самопишущимпотенциометром с равномерно движущейся диаграммой. Она имела горизонтальную площадку и две восходящих ветви. Восходящие ветви кривой титрования соответствовали присутствию в растворе ячейки или двухвалентного железа, или перманганат-иона. Горизонтальная площадка отвечала времени титрования технеция. Реакции окисления-восстановления технеция можно проводить в ячейке многократно. Реакция окисления технеция предназначена только для переведения его в семивалентное состояние, т.к. эффективность тока электрогенерации перманганат-иона в данных условиях несколько ниже 100%. Метод обладает высокой избирательностью. Определению не мешают уран, плутоний, хром, марганец, железо. Нитрат-ион титруется совместно с технецием. Его удаляют муравьиной кислотой в сернокислой (10-12 мол/л) среде. Избыток муравьиной кислоты удаляют раствором перманганата калия. Операции проводят при нагревании пробы. Разработанный метод может быть использован для определения технеция в технологических растворах и его препаратах. При содержании в ячейке технеция 5-10 мкг погрешность составляет 1%, при содержании 200 мкг – 0,2%.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА МЕЖФАЗНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ – РЕЭКСТРАКЦИИ

Кондаков В.М,.Семёнов Е.Н

Сибирский химический комбинат, г. Северск Томской области

Экстракционные процессы с применением различных экстрагентов широко используются в промышленности для разделения элементов с близкими свойствами, в том числе при переработке отработавшего ядерного топлива. Оказалось, что процессы экстракции-реэкстракции

сопровождаются возникновением межфазной разности потенциалов, которая может достигать нескольких сотен милливольт. Изучение механизма межфазной разности потенциалов, появляющейся в процессе массопереноса через границу раздела фаз экстрагент (ТБФ, ФОР, ТОА и др. в разбавителе) – водная фаза, показало, что она имеет ту же природу, что и диффузионные потенциалы на границах растворов с разными концентрациями и различающимися подвижностями противоположно заряженных ионов. Исследования проводили измерением ЭДС электролитической ячейки, имеющей несколько границ: хлорсеребряный электрод – водный раствор / водный раствор / органический раствор / органический раствор / водный раствор – хлорсеребряный электрод. Создавали условия, при которых массоперенос осуществлялся только через одну из границ, и измерения проводили при изменении перемешивания и концентрации экстрагирующегося (реэкстрагирующегося) вещества. Показано, что если все границы раздела находятся в равновесии, т.е. массоперенос через границы отсутствует, то ЭДС ячейки равна нулю. Максимальная ЭДС развивается при контакте органических растворов с разными концентрациями и равновесными другими границами. Она обусловлена массопереносом в органической фазе ионов, имеющих противоположный заряд и разную подвижность. Знак ЭДС показывает, что отрицательный ион имеет большую подвижность в сравнении с положительным ионом. Это относится к сольватам азотной кислоты, урана, редких земель и т.п. В условиях энергичного перемешивания и в присутствии электролита в водной фазе максимальная ЭДС ячейки регистрируется и при неравновесной границе водная фаза – органическая фаза, т.е. когда осуществляются процессы экстракции–реэкстракции. Эта ЭДС складывается из скачков потенциалов, возникающих на границе раздела фаз в слоях водного и органического растворов. Так как подвижность иона водорода заметно больше в водных растворах, чем нитрат-иона, то знак диффузионного потенциала в водной фазе при экстракции (реэкстракции) противоположен диффузионному потенциалу в органической фазе. Его влияние сильно сказывается в случае, когда водная фаза не содержит электролитов. Например, при реэкстракции азотной кислоты в дистиллированную воду ЭДС ячейки резко уменьшается. В присутствии солей в водной фазе ≥ 0,5 мол/л диффузионный потенциал в водной фазе снижается до нескольких милливольт. Таким образом, при экстракции–реэкстракции межфазная разность потенциалов складывается из скачков потенциалов в слоях каждой фазы, прилегающих к границе раздела фаз. Полученные результаты показывают, что при экстракции сольватов не реализуются известные механизмы возникновения потенциала распределения [1] и экстракционного потенциала [2,3].

Литература

1. В.С.Маркин, В.С.Соколов // Электрохимия. 1988. Т.26, № 6. С.781-785.
2. J.Koryta // J.Electroanal.Chem. 1986. V.213. P.323-325.
3. J.Koryta, M.Scalicky // J.Electroanal.Chem. 1987. V.229. P.265-271.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОСНОВАННЫХ НА ИЗМЕРЕНИИ МЕЖФАЗНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ-РЕЭКСТРАКЦИИ

Кондаков В.М., Семёнов Е.Н., Малый Е.Н.

Сибирский химический комбинат, г. Северск Томской области

Массообменные процессы, возникающие при экстракции-реэкстракции, сопровождаются возникновением межфазной разности потенциалов. Она складывается из диффузионных потенциалов в слоях водного и органического растворов, прилегающих к границе раздела фаз. Измерение межфазной разности потенциалов положено в основу ряда методов, разработанных для дистанционного контроля технологических процессов. В методах определения концентрации урана, азотной кислоты, редкоземельных элементов используются потенциометрические измерения скачка потенциала в органической фазе в процессе массопереноса и исключение скачка потенциала в водной фазе. Диапазон измеряемых концентраций веществ - от нескольких десятых мол/л до нескольких мол/л. В отличие от известных потенциометрических методов в предложенных способах наблюдается практически прямолинейная зависимость величины скачка потенциала в органической фазе от концентрации определяемого вещества. Концентрацию вещества определяют по градуировочному графику в координатах: скачок потенциала – концентрация испытуемого раствора. Методы могут быть реализованы в двух вариантах. В первом варианте измеряют потенциал мембранного электрода (стандартный водный раствор / органический раствор / испытуемый водный раствор) с использованием стандартных электродов. В этом случае измеряется непосредственно скачок потенциала в органической фазе. Во втором варианте измерение проводят с электродом, имеющим разрывную мембрану. В качестве вспомогательных электродов используют нержавеющую сталь. Скачок потенциала находят как разность потенциалов электрода с мембраной и без мембраны (стандартный раствор / мембрана (экстрагент) / испытуемый раствор; стандартный раствор / испытуемый раствор). Предложенные методы могут быть использованы для определения эффективности работы экстракционного аппарата, степени насыщения экстрагента, положения фронта урана (или другого компонента) по высоте колонного аппарата.

В основу метода разработанного сигнализатора органического слоя (СОС) также положено измерение межфазной разности потенциалов, возникающей между экстрагентом (в слое) и заведомо неравновесным водным раствором (капля на кончике капилляра), подаваемым из проточного сканируемого датчика. Электрические сигналы датчика для разных сред (воздух, экстрагент, водный раствор) отличаются не только по абсолютной величине, но и по форме, что позволяет их идентифицировать. При расположении датчика в воздухе сигнал равен нулю, в экстрагенте – сигнал имеет пилообразную форму с абсолютным значением до 300 мВ, в

водном растворе – постоянный сигнал 30-50 мВ. Форма сигнала в медузе зависит от её вида м/в или в/м. Изучены различные факторы, влияющие на чувствительность и погрешность определения. Показано, что определение возможно проводить при высоте слоя экстрагента ≥ 0,2 мм. В настоящее время на опытный образец сигнализатора органического слоя разработана рабочая техническая документация.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ

Короткова Е.И., Карбаинов Ю.А., Журавков С.П.

Томский политехнический университет

Использование антиоксидантов получило широкое распространение в последнее время в различных областях промышленности: пищевой, лакокрасочной, нефтехимической, фармацевтической и т.д.

Основным критерием активности антиоксидантов является их способность поглощать кислород в объеме раствора. Соответствующие измерения в большинстве случаев проводятся с использованием трудоемких, низкочувствительных газометрических установок. Нами предложен более эффективный, высокочувствительный вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов посредством регистрации тока катодного восстановления кислорода на ртутно-пленочном электроде (р.п.э.) в апротонной среде (диметилформамид), используя герметичную электрохимическую ячейку с рабочим (р.п.э.) электродом и электродом сравнения (нас. каломельный электрод).

Проанализированы антиоксиданты, используемые в лакокрасочной промышленности: ароматические амины и производные фенотиазина (ФТ) (таблица 1). Данные вещества электрохимически и адсорбционно неактивны в области потенциалов электровосстановления кислорода.

В качестве коэффициентов активности антиоксидантов (К) предложено использовать тангенс угла наклона прямолинейных зависимостей относительного изменения плотности предельного тока восстановления кислорода от концентрации антиоксидантов в растворе (ΔC): $K = \Delta i / (i_{нач} - i_o)\Delta C$, где $i_{нач}$ - плотность тока восстановления кислорода в отсутствии антиоксидантов в растворе, i_o – плотность остаточного тока в отсутствии кислорода в растворе при постоянном потенциале. В таблице 1 приведены данные К для исследованных веществ, подтвержденные соответствующими значениями, полученными известным газометрическим методом.

Таблица 1.

Значения коэффициентов активности антиоксидантов

Название вещества	K	σ,%	Название вещества	K	σ,%
n-аминоазодфенил	3,05	8,7	сополимер GBK-10-ПФТ	1,02	6,9
n-диметиламино-фенилпиридин	4,07	9,5	цис-10-пропен-ФТ (цис-10-ПФТ)	1,40	9,2
n-аминопиридин	5,22	8,3	10-ацетил-ФТ	2,29	6,7
акридиновый желтый	6,24	9,3	пиридо-ФТ	3,44	7,4

По результатам исследований видно, что наиболее активны ароматические амины и акридиновыйжелтый из них, наименее – производные фенотиазина (сополимер G-винилкарбазола с 10-пропен-ФТ)

ПРОТОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ЖИДКИХ СРЕД ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Косьяненко О.А., Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М.

Томский политехнический университет

Лимитирующей стадией большинства современных методов анализа, с точки зрения точности, воспроизводимости и достоверности является пробоподготовка. Нами проведены предварительные экспериментальные исследования с целью концентрирования и перевода определяемых ионов тяжелых металлов в фоновый электролит посредством проточного электродиализа. Для этого была создана установка – электродиализатор, толщина анодной и катодной камер составляет 1 мм, площадь, форма и объем камер равны. Объем циркулирующего раствора в анодном и катодном пространствах может быть различным из-за использования буферных емкостей между входом и выходом каждой из камер. В анодном пространстве протекает исследуемая проба, в катодном пространстве фоновый электролит (0,1 моль/л KCL). Между камерами устанавливались мембраны различных типов, в частности, мембрана МК-40 и пассивные лавсановые мембраны толщиной 10 мк с диаметрами отверстий 0,2 - 0,8 мк. Катод отделялся от раствора анионной мембраной . На электроды накладывалась сумма постоянного и переменного синусоидального напряжения. Диапазон действующих потенциалов до 25 В, диапазон исследуемых частот составлял от десятков Герц до десятков кГерц. Диапазон концентраций тяжелых металлов в исследуемых растворах весьма мал для электродиализа (1 мг/л и ниже). Исследовали степень и эффективность перехода катионов тяжелых металлов, материальный баланс между католитом и анолитом, селективность перевода катионов одного

элемента из смеси катионов разных элементов в зависимости от прилагаемого характера воздействия (величины постоянного напряжения, величины и частоты переменного напряжения, соотношения между ними, скорости протока).

Показано, что при использовании мембран МК-40 не соблюдается материальный баланс между католитом и анолитом, то есть количество введенных в анодную камеру катионов пробы больше суммы найденных катионов в анолите и католите после проведения проточного электродиализа пробы, потери составляли от 10 до 70 % катионов в зависимости от продолжительности электродиализа. При электродиализе растворов с концентрациями тяжелых металлов до 1 мг/л катионы осаждаются в объеме мембраны МК-40. Проведение последующего электродиализа на растворах чистой воды для очистки электродиализатора в течении длительного времени приводит к постепенному выделению катионов из мембраны в объем католита и анолита, поэтому отсутствие материального баланса и длительная очистка электродиализатора перед введением новой пробы делают невозможным применение подобных мембран для пробоподготовки без проведения дополнительных процедур.

Было также установлено, что при использовании пассивных лавсановых мембран материальный баланс катионов между католитом и анолитом соблюдается. Но в данном случае необходимо проведение исследований по влиянию анионов переходящих в анодную камеру при электродиализе.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО МЕТОДА ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ В МЕМБРАНЕ НАФИОН ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ БИОСЕНСОРОВ

Котельникова Е.А., Лукачева Л.В., Карякин А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Чувствительность и стабильность ферментного электрода во многом зависят от метода иммобилизации фермента. Одним из подходов к созданию ферментсодержащих мембран является использование водонерастворимых полиэлектролитов. Наиболее широко используется катионообменный полиэлектролит Нафион, представляющий из себя биосовместимый материал, пригодный для изготовления имплантируемых сенсоров. Кроме того, его мембраны позволяют снизить мешающее влияние легко окисляемых анионов на отклик сенсоров [1].

Метод формирования ферментсодержащих мембран Нафион прост, быстр и воспроизводим. Он заключается в приготовлении смеси раствора фермента и Нафиона, и высушивании ее на поверхности электрода. Нами предложено готовить смесь в водно-органической среде с высоким содержанием этанола (~90%). Такой подход позволяет повысить однородность и стабильность получаемой мембраны [2].

Целью настоящей работы является детальное исследование основных параметров, влияющих на стабильность и активность полученной мембраны, а также разработка методики получения максимально стабильной мембраны, обладающей высокой активностью. На примере иммобилизации глюкозооксидазы (ГОД) было выяснено, что на стабильность и активность мембраны оказывают решающее влияние такие факторы, как соотношения концентраций фермента, воды и Нафиона в наносимой на поверхность электрода смеси.

Важным моментом при создании мембран Нафион является нейтрализация полиэлектролита, имеющего низкое значение pH, с целью обеспечить оптимальное микроокружение для иммобилизованного фермента. Нейтрализованный раствор Нафион имеет значение pH 5.5 - оптимальное для действия ГОД. В результате использования различных нейтрализаторов нами был выбран водный раствор аммиака, способствующий образованию наиболее стабильной мембраны.

Описанный подход был также успешно применен для иммобилизации ферментов алкогольдегидрогеназы и алкогольоксидазы. Биосенсоры потенциометрического и амперометрического типов, разработанные с применением данного подхода, обладали повышенными активностью и стабильностью по сравнению с традиционными методами иммобилизации ферментов в мембране Нафион [2, 3, 4].

Литература

1. Rishpon J., Gottesfeld S., Campbell C., *Electroanalysis* 6 (1994) 17-21
2. Karyakin A., Karyakina E., Gorton L., *Anal. Chem.* 68 (1996) 4335-4341
3. Lukacheva L., Karyakin A., Ivanova Y., *Analyst* 10 (1998) 1981-1985
4. Karyakin A., Karyakina E., Gorton L., *Talanta* 43 (1996) 1597-1606

АДСОРБЦИОННЫЕ ВОЛНЫ НА ВОЛЬТАМПЕРОГРАММАХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА(VI) С АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В., Иванов В.М.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

На вольтамперограммах с линейной разверткой потенциала комплексов 1:1:1 молибдена (VI) с гидроксиламином и люмогаллионом (I), магнезоном (II), 4-(2-пиридилазо)резорцином (III) и 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (IV) наблюдаются пики, высоты которых линейно растут с повышением концентрации молибдена(VI) в диапазоне от $5\cdot10^{-7}$ до $2.5\cdot10^{-5}$ М. Значения потенциалов пиков:-0.30 В для I и –0.63 В для II (pH 2.0), -0.42 В для III и –0.58 В для IV (pH 4.8). Одновременно наблюдается пропорциональное снижение высот пиков восстановления I-IV при потенциалах –0.20 В, -0.27 В, -0.38 В и –0.42 В соответственно при указанных выше pH. Это позволяет использовать их для косвенного определения молибдена (VI). Пределы обнаружения косвенным методом несколько ниже достигаемых при прямом

определении. Так, при работе с РКЭ (период капания ~5с) пределы обнаружения прямым методом составляют $3.9 \cdot 10^{-7}$ М для комплексов I и II, $2.6 \cdot 10^{-7}$ М для комплексов III и IV, а косвенным методом - $3.7 \cdot 10^{-7}$ М для I, $7.9 \cdot 10^{-8}$ М для II, $1.7 \cdot 10^{-7}$ М для III и $2.4 \cdot 10^{-7}$ М для IV соответственно.

Сравнительное изучение характеристик пиков на вольтамперограммах I-IV и их комплексов (оценка $X_v = \Delta \lg i / \Delta \lg v$ и $X_t = \Delta \lg i / \Delta \lg t$ критериев, влияние ПАВ, электрокапиллярные кривые) показало, что оба пика на вольтамперограммах комплексов являются адсорбционными и обусловлены восстановлением азогруппы I-IV. Пики при более положительных потенциалах соответствуют восстановлению свободных лигандов, а пики при более отрицательных потенциалах – восстановлению лигандов из комплексов.

Адсорбционный характер процесса восстановления I-IV можно использовать для снижения пределов обнаружения молибдена (VI) при регистрации вольтамперограмм на стационарном ртутном электроде после адсорбционного накопления комплексов на поверхности электрода.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ РАСПЛАВОВ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА (II) С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Крицкая Е.Б., Гершунина В.Я., Бурылев Б.П., Костенко Н.Б.

ОАО НИИМонтаж, г.Краснодар

Существенное улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств железо-углеродистых материалов при обработке расплавленными хлоридами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов диктует необходимость исследования их взаимодействия в жидкой и паровой фазах. Из нескольких методов более информативным оказался метод высокотемпературной потенциометрии, так как любые измерения состава и свойств в области низких температур могут приводить к искажениям в процессе кристаллизации. Для выполнения исследования создана специальная установка, позволяющая производить измерения ЭДС в инертной атмосфере в широком диапазоне температур. Использовались различные электрохимические цепи образования для исследования 9 систем на основе хлорида железа (II) с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов.

Результаты измерения ЭДС при разных температурах и концентрациях расплавов показывают линейные зависимости ЭДС от температуры.

По опытным значениям ЭДС рассчитаны активности хлорида железа (II), величины которых для всех систем меньше мольных долей, что свидетельствует о неподчинении данных растворов закону Рауля. С

помощью модельных уравнений рассчитаны активности второго компонента.

Получены интегральные и парциальные величины энергии Гиббса (идеальные, смешения и избыточные) и оценены энтропийные характеристики с использованием литературных данных по интегральным энтальпиям смешения в исследуемых системах. Отмечено, что при переходе от хлорида лития к хлориду цезия увеличиваются отрицательные отклонения от законов совершенных растворов, что отвечает росту комплексообразования врасплавах хлоридажелеза (II) - хлориды щелочных металлов. Значительно меньшие отклонения получены в системах хлорид железа(II) - хлориды щелочноземельных металлов. Отмечена корреляция с типом диаграмм плавкости. Оценены величины степени ближнего порядка, которая растет с увеличением заряда катиона второго компонента в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева.

Разработанная методика расчетов позволяет прогнозировать свойства многокомпонентных систем без проведения дополнительных экспериментов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д.*, Бережковская О.М.,
Левит Р.Л., Кубанкова Н.В.

СП-б Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН
**Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

На основании рассмотрения специфических особенностей природных вод разработаны новые подходы к созданию искусственных смесей, позволяющие моделировать как составы природных сред, так и протекающие в них физико-химические процессы трансформации различных соединений металлов, включая комплексы с основными органическими лигандами природных вод - гуминовыми и фульвовеществами. На примере изучения модельных систем в широком диапазоне составов показана полная адекватность применения многопараметрического гибридного метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) для многопараметрической оценки качества природных водных систем.

Для следов металлов (медь, свинец, цинк, кадмий, ртуть), связанных с гуминовыми веществами (ГВ), определен порядок лабильности: Cd > Zn > Pb > Cu > Hg. Изучено влияние pH, комплексообразующей способности металла по отношению к лабильности металлов с ГВ. Полученные результаты открывают перспективы совместного исследования поведения тяжелых металлов и биоты в природных водах.

Выявлены параметры вольтамперных кривых, которые могут быть использованы для качественной и/или количественной характеристики природных вод.

Развиты методология, принципиальные схемы и алгоритмы исследования природных вод методом ИВА.

С помощью метода ИВА проведена многопараметрическая оценка качества воды водоемов и водотоков (рек Северо-Западного региона России, Северного морского пути, на различных станциях Финского залива).

Измерения проводили в экспериментальных условиях (pH и ионная сила), отличных от состава анализируемых вод и приближенных к нему.

Результаты исследований вошли в круг параметров, позволивших выделить фронтальную зону в Финском заливе, которая разделяет прибрежную экосистему и экосистему открытого моря, и является биогидрохимическим “барьером”, где идет активное перераспределение вещества в гетерогенной системе.

Электрохимическими методами установлены кинетические закономерности процессов трансформации комплексов некоторых металлов с гуминовыми кислотами, фульвокислотами и ГВ в модельных и реальных природных системах в зависимости от концентрации ионов металлов, pH, ионной силы, концентрации и природы лигандов.

Изучено поведение ГВ в модельных системах и природных водах методами ИВА, потенциометрического титрования, ионометрии, спектрофотометрии, а также с помощью новой модификации метода седиментационного анализа.

Результаты, полученные разными физико-химическими методами, хорошо согласуются между собой.

Проведенные исследования показали перспективность новых электрохимических подходов и необходимость использования комплекса методов в решении сложных проблем “активного” мониторинга.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ДИНАМИКА СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕМБРАНЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Кузнецова И.В., Сиванова О.В., Хмелев С.С.

Саратовский государственный университет им.Н.Г. Чернышевского

Использование ионоселективных электродов для анализа любых количеств определяемого компонента от макро- до микроконцентраций предполагает комплексное исследование всех возможностей ионочувствительного сенсора. Аналитические характеристики электродов, как известно, предопределены физико-химическими свойствами электродноактивных компонентов мембран. Поэтому нами для

обоснования аналитических характеристик фторидселективного электрода были изучены физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз монокристалл LaF_3/ стандартный раствор NaF. Установлено, что в процессе кондиционирования электрода на поверхности монокристалла возникает гелевая пленка. Методом спектроскопии диффузного отражения доказано, что пленка является идеальным твердым раствором состава $LaF_{1,5}(OH)_{1,5}$, который существует в рабочей области кислотности фторидселективного электрода. Твердый раствор обладает ионообменными свойствами, которые обуславливают химизм возникновения электродного потенциала. Здесь селективность электрода характеризуется константой ионного обмена, равной отношению произведений растворимости гидроксида и фторида лантана К=600±221. С уменьшением кислотности среды состав пленки меняется. Наряду с фазой твердого раствора $LaF_{1,5}(OH)_{1,5}$, появляется новая фаза гидроксида лантана $La(OH)_3$, количество которой увеличивается с уменьшением кислотности среды. При pH~13÷14 происходит полное переосаждение твердого раствора до гидроксида лантана. Селективность в этой области кислотности характеризуется коэффициентом селективности, который варьируется в зависимости от соотношения фаз. Его предельно возможное значение равно k≤10. Возникновение фоновой активности фторидселективного электрода описывается ионообменным уравнением: $LaF_{1,5}(OH)_{1,5(пл)} + yOH^-_{(р-р)} \Leftrightarrow LaF_{1,5-y}(OH)_{1,5+y(пл)} + yF^-_{(р-р)}$. Тогда никакое варьирование состава буферной среды и маскирующих агентов, не сопровождающееся химическим взаимодействием с фторид-ионами, не может привести к изменению фоновой активности. Этот вывод подтвержден экспериментально. Были измерены значения фоновой активности в растворах инертных электролитов и цитрата калия различной концентрации и при различных ионных силах. Найденное термодинамическое значение равно $\alpha=(4,0\pm0,4)\bullet10^{-6}$ моль/л. Рассчитанная величина нижней границы определяемых содержаний составляет $C_{min}=1,5\bullet10^{-6}$ моль/л. Отсутствие загиба на градуировочном графике в стандартных концентрированных растворах фторид-ионов вплоть до 3,5 моль/л свидетельствует либо об изменении механизма возникновения электродного потенциала, либо об очень большой емкости ионообменника $LaF_{1,5}(OH)_{1,5}$.

ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ, СЕЛЕКТИВНЫЕ К ПАВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Кулапин А.И.*, Аринушкина Т.В.**

**Саратовский государственный технический университет*
***Саратовский государственный университет им.Н.Г.Чернышевского*

Смеси поверхностно-активных веществ, попадающих в объекты окружающей среды, широко используются в составах косметико-гигиенических и синтетических моющих средств. Известные методы

позволяют определять сумму ПАВ или проводить предварительное разделение, что увеличивает длительность анализа.

Нами для безэкстракционного определения различных типов ПАВ предложены твердоконтактные потенциометрические сенсоры. В качестве инертных электродов, выполняющих функции электронных проводников, использовались серебро и графит; электродно-активные вещества — ионные ассоциаты цетилпиридиний-додецилсульфат (ЦП-ДДС) и цетилпиридиний-тетрафенилборат (ЦП-ТФБ).

Состав и растворимость ионных ассоциатов определяли путем обработки кривых потенциометрического титрования хлорида цетилпиридиния растворами додецилсульфата или тетрафенилбората натрия. Соотношение

реагирующих компонентов в ионных ассоциатах составляет 1:1, ПР равно $2 \cdot 10^{-11}$ (ЦП-ДДС) и $2{,}3 \cdot 10^{-12}$ (ЦП-ТФБ); константа диссоциации ЦП-ТФБ в мембране — $2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Определены основные электрохимические и эксплуатационные характеристики ПАВ-сенсоров. Для электродов на основе ионного ассоциата цетилпиридиний-додецилсульфат зависимость $E = f(-\lg C)$ сохраняется в интервале 10^{-2}-10^{-6} М ДДСNa (графит) и 10^{-5}-10^{-2} М (серебро). Угловые коэффициенты электродных функций близки к теоретическим и составляют 58 ± 2 мВ/pC.

Электроды на основе ионного ассоциата ЦП-ДДС проявляют как анионную, так и катионную функции — цетилпиридиний, цетилтриметиламмоний — 10^{-6} - 10^{-3} М; угловой коэффициент равен 56±2 мВ/pC.

Способность электрода на основе тетрафенибората цетилпридиния проявляет чувствительность по отношению к ионам $ЦП^+$ и $ТФБ^-$ в $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ М, позволяет рекомендовать данный ионный ассоциат в качестве активного компонента мембран универсальных ПАВ электродов для осадительного потенциометрического титрования с участием этих ионов.

На основании совокупности данных полученных методами электропроводности, ЭДС и вольтамперометрии показано, что основными переносчиками заряда в исследуемых системах являются ионы додецилсульфата, цетилпиридиния и тетрафенилбората.

Значительное различие свойств сенсоров с графитовым и серебряным токоотводами позволяет сделать заключение о преимуществе графита как электронного проводника. ИК-спектроскопически доказано проникновение дибутилфталата в материал графитового токоотвода твердоконтактных ПАВ-сенсоров.

Разработаны методики экспрессного определения АПАВ в сточных водах, КПАВ в бальзамах для волос раздельного определения НПАВ и АПАВ в шампунях, моющих средствах.

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ ПАВ-СЕНСОРОВ

Кулапин А.И. *, Овчинский В.А. **

**Саратовский государственный технический университет*
***Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

Потенциометрия с селективными электродами (сенсорами) является перспективным методом определения ПАВ.

Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры, селективные к анионным поверхностно-активным веществам; электронный проводник - графит, электродно-активное соединение (ЭАС) - ионный ассоциат цетилпиридиний-додецилсульфат (ЦП-ДДС).

Определены основные электрохимические и эксплуатационные характеристики ПАВ-сенсоров: время установления стационарного потенциала при различных концентрациях ПАВ, интервалы линейности электродных функций, угловые коэффициенты, рабочие интервалы pH и температуры, срок службы.

По величинам сопротивления мембран и пределам обнаружения ПАВ определен оптимальный состав мембран сенсоров ($C_{эас}$ = 0,002 - 0,001моль/кг ДБФ, соотношение ПВХ:ДБФ = 1:3); стационарное сопротивление при $C_{эас}$ = 0,002 моль/кг равно 1,85 МОм.

Исследована чувствительность АПАВ-сенсоров к представителям алкилсульфатов, различающихся длинной углеводородного радикала: децил-(ДС), додецил-(ДДС), тридецил-(ТДС), тетрадецил-(ТТДС), гексадецил-(ГДС)-сульфатам натрия, а также сульфонолу. Было установлено, что электроды имеют анионную функцию в растворах всех исследуемых АПАВ от ККМ до 10^{-5}-10^{-6} М,

Значения коэффициентов потенциометрической селективности додецилсульфат-ионов по отношению к децил-, тридецел-, тетрадецил-, гексадецилсульфатам натрия равные соответственно $(6{,}0 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-2}$, $1{,}1 \pm 0{,}2$, $(5{,}6 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-1}$, $(1{,}1 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-1}$, свидетельствуют о невозможности их раздельного определения при совместном присутствии.

Поскольку электродная функция исследованных электродов выполняется в растворах всех исследуемых АПАВ, то электроды могут быть использованы для определения указанных ПАВ в интервале концентраций от 10^{-2} до 10^{-6} М. При наличии в растворе смеси АПАВ потенциал электрода суммарно отражает вклад всех ПАВ.

С целью повышения селективности определения анионных ПАВ проведено модифицирование мембранной поверхности АПАВ-электродов нейлоновыми, хитиновыми, поливинилхлоридными и полиметакрилатными молекулярными ситами с различными размерами пор. Предложены различные способы модифицирования электродной поверхности. Показано, что модифицированные электроды позволяют проводить раздельное определение в смеси алкилсульфатов с различной длиной углеводородного радикала.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ ВА-ПОЛИЭТОКСИЛАТ-ТЕТРАФЕНИЛБОРАТ И ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ

Кулапина Е.Г. *, Апухтина Л.В. **

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
***Саратовский государственный аграрный университет им.Н.И. Вавилова*

Потенциометрия с селективными электродами является перспективным методом раздельного определения полиоксиэтилированных соединений (ПЭО) различной природы. Электродно-активными веществами (ЭАВ) пленочных мембран селективных электродов, применяемых для этих целей являются тетрафенилборатные соли (ТФБ) комплексов полиэтоксилатов с катионами бария.

В настоящей работе установлены корреляции между физико-химическими характеристиками ЭАВ и аналитическими свойствами селективных мембран на основе соединений Ва-ПЭО-ТФБ, где ПЭО как НПАВ = полиоксиэтилированные нонилфенолы с различным числом оксиэтильных групп (НФ-m, m=8, 12, 25, 30, 60, 100), низкооксиэтилированные спирт (Синтанол-7), жирная кислота (Стеарокс-6), амид кислоты (Синтамид-5), так и ПЭГ = полиэтиленгликоли различной молярной массы (400 - 2000).

В настоящей работе исследовано состояние электродно-активных соединений Ва-ПЭО-ТФБ в воде, в среде растворителя-пластификатора дибутилфталата и в фазе мембраны. Установлено, что ЭАВ диссоциируют в этих средах с образованием комплексного катиона Ва-ПЭО и анионов $ТФБ^-$. Кондуктометрическим методом определены константы устойчивости комплексных катионов Ва-ПЭО в различных средах. Показано, что устойчивость комплексных катионов возрастает с увеличением длины оксиэтильной цепи и гидрофобности углеводородного радикала ПЭО в его составе и в целом невелика (степень диссоциации более 80%). При этом с увеличением устойчивости комплексного катиона повышается предел обнаружения как катионов Ba^{2+} так и НПАВ. Это связано со специфическим механизмом потенциалообразования в данных системах. Изучение транспортных свойств мембран по отношению к Ba^{2+} показало, что при увеличении длины оксиэтильной цепи ПЭО в составе ЭАВ вклад комплексного катиона в перенос ионов через мембрану уменьшается. При этом уменьшается также время установления стационарного потенциала СЭ.

Установлено, что независимо от природы полиоксиэтилированного соединения в составе ЭАВ полученные электроды проявляют большую селективность по отношению к более гидрофобным НПАВ: Стеарокс-6 > НФ-8 > Синтанол-7 > Синтамид-5. Для полиоксиэтилированных нонилфенолов электроды проявляют большую селективность к аддуктам с меньшим числом оксиэтильных групп в молекуле. На основании

параметров электродных функций и величин коэффициентов потенциометрической селективности сделан вывод о применимости метода прямой потенциометрии для определения только индивидуальных НПАВ.

По величинам рПР солей Ва-ПЭО-ТФБ, образованных НПАВ и ПЭГ установлена принципиальная возможность раздельного их определения методом потенциометрического осадительного титрования с селективными электродами. Разработаны методики раздельного определения НПАВ и ПЭГ в сточных водах промышленных предприятий и содержания ПЭГ в промышленных препаратах НПАВ.

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННИКОВ

Кулапина Е.Г. *, Апухтина Л.В. **, Баринова О.В. **

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
***Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова*

Исследованы динамические свойства мембран на основе соединений металл-полиэтоксилат-тетрафенилборат, включающих катионные комплексы $[Me\text{-ПЭО}]^{2+}$ (НПАВ-электроды), и на основе ионных ассоциатов физиологически активных аминов с тетрафенилборатом (ФФА - новокаин, димедрол, папаверин, лидокаин).

Поверхность мембраны можно рассматривать как границу раздела фаз водный раствор - раствор электродно-активных веществ в растворителе-пластификаторе, в качестве которого использовали дибутилфталат. Для рассмотрения процессов, протекающих на границе раздела мембрана - раствор и изучения вопросов механизма потенциалообразования в растворах органических веществ различных типов исследовано состояние электродно-активных соединений в воде, в среде дибутилфталата и в фазе мембраны.

Для характеристики процессов на поверхности НПАВ-мембран изучено влияние природы полиэтоксилата в составе электродноактивного соединения и исследуемом растворе на динамику отклика НПАВ-электродов (t_{95}). Показано, что наблюдается последовательное уменьшение времени отклика (t_{95}) при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным и при уменьшении гидрофобности определяемого НПАВ.

Проведенные расчеты показали, что динамика установления стационарного потенциала для НПАВ-электродов описывается сложной экспоненциальной зависимостью с двумя переменными параметрами:

$E(t)= E(0)+\Delta E_1 [1-\exp(-t/\tau_1)]+\Delta E_2[1-\exp(-t/\tau_2)]$, где ΔE_1 и ΔE_2 - составляющие разности потенциала, τ_1 и τ_2 - характеристические временные параметры.

Установлена зависимость параметров τ_1 и τ_2 от состава раствора и сенсорной части электрода, что позволяет предположить влияние двух процессов на время отклика: 1)образование комплексного катиона барий-полиэтоксилат, т.к. τ_1 зависит от отношения устойчивостей комплексных катионов в составе ЭАВ и образованного определяемым НПАВ; 2)перенос комплексного катиона $[Ba^{\cdot}НПАВ]^{2+}$ в фазу мембраны, т.к. τ_2 уменьшается с увеличением гидрофобности НПАВ в его составе и соответствует ряду экстракции в дибутилфталат. Отмечено, что t_{95} существенно уменьшается (до < 1 мин), если в растворе НПАВ присутствуют ионы бария. В этом случае образование комплексного катиона $[Ba\text{-}НПАВ]^{2+}$, вероятно, происходит в объеме раствора, и основной стадией, определяющей время отклика является перенос частицы в фазу мембраны.

Установлено, что время отклика для мембран на основе ионных ассоциатов лекарственный препарат - тетрафенилборат уменьшается при переходе от разбавленных растворов лекарственных веществ к более концентрированным и не зависит от природы катиона физиологически активного амина в составе электродноактивного вещества и в анализируемом растворе. Проведенные расчеты показали, что динамика отклика для данных мембран контролируется процессами диффузии определяемого иона в приповерхностном слое мембраны (τ_1) и переноса заряда через границу раздела мембрана / раствор (τ_2).

ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Кулапина Е.Г., Королёва С.А.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Для исследования ионного состава биологических сред широко применяются ионоселективные электроды. Особенно большое значение имеют ИСЭ в анализе макроэлементов биологических сред - ионов натрия, калия, кальция. Основным объектом клинических исследований служит цельная кровь или сыворотка крови. Изменения ионного состава крови не специфичны, но могут служить объективным биохимическим критерием степени тяжести состояния больного.

Нами выявлены изменения электролитного состава сыворотки крови при различных заболеваниях. Для определения катионов крови применялись ИСЭ: стеклянный электрод ЭСЛ-51-07 (Na^+), проволочный на основе тетрафенилбората калия (K^+), кальций-селективный электрод с пластифицированной мембраной промышленного производства. Определены основные электрохимические характеристики используемых ИСЭ и показана возможность их применения для определения катионов крови методом прямой потенциометрии. Для учета белкового влияния на отклик электроды перед работой кондиционировались в сыворотке крови в течение 30 мин.

Обследовано 46 детей с гипоксическим поражением ЦНС тяжелой степени. Установлено достоверное снижение уровня натрия и кальция в сыворотке крови на фоне гиперкалиемии у новорожденных с перинатальной постгипоксической энцефалопатией. У больных дифтерией наиболее подвижным оказался уровень ионов K^+ в плазме. Показано, что содержание натрия в цельной крови, плазме и сыворотке у больных различными формами дифтерии не отличается от средних значений для здоровых людей. Содержание калия значительно превышает нормальные физиологические значения. Можно предположить, что изменение электролитного состава крови косвенным образом отражает патологическое состояние проницаемости клеточных мембран для основных ионов при рассматриваемых заболеваниях.

Практический интерес представляет также анализ микроэлементов и тяжелых металлов в биологических объектах, но в этом случае применение селективных электродов затруднено. Сложности связаны с тем, что необходимо определять очень малые концентрации на фоне больших количеств мешающих ионов. Кроме того, определяемый элемент в составе пробы может находиться в различных формах.

Нами предложены Pb-селективные электроды с пластифицированными мембранами на основе соединений свинец(II) - полиоксиэтилированный нонилфенол - тетрафенилборат. Интервал линейности электродной функции Pb-СЭ составляет 10^{-7}-10^{-1} моль/л. Определены коэффициенты потенциометрической селективности предложенных электродов по отношению к катионам натрия, калия, кальция, магния, цинка, присутствие которых вероятно в биологических объектах. Показана возможность применения разработанных электродов для определения содержания свинца в волосах методом добавок. Применялось мокрое озоление пробы (~0,3 г). При содержании свинца 15 - 100 мкг/г относительное стандартное отклонение не превышало 10%.

СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кулапина Е.Г., Чернова Р.К.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Потенциометрия с мембранными селективными электродами представляет собой принципиально новую область современной аналитической химии, мало изученную для применения в органическом анализе. В настоящей работе исследованы электродные, динамические, транспортные и аналитические свойств мембран на основе катионных комплексов и органических ионообменников, обеспечивающих отклик селективных электродов к заряженным (ионные ПАВ, физиологически активные амины, антибиотики пенициллинового ряда) и нейтральным (неионные ПАВ, фенол) частицам.

Изучено состояние активных компонентов мембран в водных и органических средах; проведена количественная оценка их физико-химических характеристик (состав, растворимость, ПР, устойчивость, степень диссоциации). Установлены закономерности влияния физико-химических свойств электродно-активных веществ на электроаналитические, транспортные, динамические характеристики мембран в растворах органических соединений различных типов, что позволило прогнозировать селективные свойства электродов. На основании радиохимических исследований и совокупности данных по динамическим, транспортным и электродным свойствам мембран на основе комплексных катионов и ионообменников выявлены основные стадии процесса потенциалообразования селективных электродов, определены основные переносчики заряда на границе раздела мембрана / раствор и в фазе мембраны.

Предложенный новый методологический подход к прогнозированию селективных свойств мембран по их химическим и электрохимическим параметрам реализован в создании электродов, селективных к катионным, анионным, неионным поверхностно-активным веществам, фенолу, физиологически активным аминам, антибиотикам пенициллинового ряда, с оптимальными аналитическими параметрами. Оценены метрологические характеристики селективных электродов.

Разработаны оригинальные, экспрессные, селективные способы определения поверхностно-активных веществ различных типов, фенола, азотсодержащих лекарственных веществ в объектах окружающей среды, фармацевтических препаратах, производственных композициях, раздельного определения неионных ПАВ и полиэтиленгликолей, среднего числа оксиэтильных групп в промышленных образцах НПАВ при различном содержании полиэтиленгликолей, сульфатированных продуктов.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛ-ПОЛИЭТОКСИЛАТ-ТАТРАФЕНИЛБОРАТ

Кулапина Е.Г. *, Чернова Р.К. *, Королёва С.А. *, Апухтина Л.В. **, Третьяченко Е.В.***

** Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*
*** Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова*
**** Саратовский государственный технический университет*

Исследованы транспортные свойства пластифицированных поливинилхлоридных мембран на основе соединений металл-полиэтоксилат-тетрафенилборат (Ме-ПЭО-ТФБ). В качестве металлов-комплексообразователей применялись барий и свинец (II), ПЭО - полиоксиэтилированные нонилфенолы с числом оксиэтильных групп 3 - 100. Концентрация электродноактивного вещества (ЭАВ) в мембране

составляла 0,01 моль/кг растворителя-пластификатора, соотношение поливинилхлорид : дибутилфталат = 1 : 2.

Сопротивление мембран определяли методом Экфельда-Перли, контактирующие растворы - 0,01 М растворы $BaC1_2$ и $Pb(NO_3)_2$. После контакта с водными растворами электропроводность мембран изменяется, достигая стационарного значения в течение 3-4 суток. Изменение электропроводности мембран связано, вероятно, с вхождением воды в мембрану, что приводит к увеличению диэлектрической проницаемости, уменьшению вязкости мембранной фазы, увеличением степени диссоциации ЭАВ. Увеличение числа оксиэтильных групп полиэтоксилата в составе ЭАВ от 12 до 100 приводит к увеличению сопротивления мембран на основе соединений Ba-ПЭО-ТФБ. Мембраны на основе соединений Pb-ПЭО-ТФБ имеют более высокое сопротивление.

Изучено поведение мембран на основе соединений Me-ПЭО-ТФБ в условиях приложенного потенциала (3,0 В). Общий ход зависимости силы тока от времени при смене поляризации свидетельствует о медленном разрушении ионопереносящего комплекса, сопровождающемся процессом вымывания ЭАВ из мембраны. Показано, что переносчиками заряда в мембранах являются комплексные катионы $[Me\text{-ПЭО}]^{2+}$, при этом их вклад в транспорт ионов через мембрану уменьшается с увеличением числа оксиэтильных групп нонилфенола. Различия в электропроводности мембран и в их поведении в условиях приложенного потенциала могут быть связаны с различной степенью диссоциации ЭАВ, структурой и подвижностями комплексных катионов металл-полиэтоксилат в фазе мембраны.

Проведено измерение общей электропроводности мембран на основе Pb(II)-ПЭО-ТФБ при переменном токе в диапазоне частот 15-100 кГц. При кондиционировании свежеприготовленных мембран в дистиллированной воде (1-2 суток) их сопротивление понижалось в 1,5-2 раза. Показано, что зависимость сопротивления мембран от их толщины (0,1-1,0 мм) носит линейный характер.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю.

Институт химии твердого тела УрО РАН,
620219, г.Екатеринбург, ГСП-145, Первомайская, 91,
факс (342-2) 744-495

В настоящее время в вольтамперометрии широко используются модифицированные электроды, в состав которых вводят реагенты, способные одновременно концентрировать определяемый элемент на поверхности электрода и в то же время отделять его от сопутствующих элементов. Для достижения этой цели пригодно использование большинства реагентов, применяемых для экстракции ионов металлов, избирательно действующих при определенных условиях.

В данной работе исследовано вольтамперометрическое поведение кобальта (II) на фоне смеси моноэтаноламина, диметилглиоксима и солей тетраалкиламмония с использованием модифицированного угольно-пастового электрода. В состав электрода входили графит, вазелиновое масло (связующее) и три-н-бутилфосфат (экстрагент) в соотношении 1 г : 0,2 мл : 0,4 мл. Оптимальные условия накопления кобальта (II) - 5-10 мин из 8-10 М растворов HCl.После накопления определяемого элемента электрод переносили в фоновый раствор, содержащий моноэтаноламин, диметилглиоксим и соединение тетраалкиламмония, и регистрировали вольтамперограмму. Установлено, что в применяемых электролитах кобальт (II) восстанавливается при потенциале около(-1,4) В (относительно хлоридсеребряного электрода). Между величиной максимального тока восстановления и концентрацией кобальта (II) в растворе существует прямопропорцинальная зависимость в интервале 1×10^{-6} - 1×10^{-4} моль/л.

Увеличение скорости изменения потенциала сопровождается смещением потенциала максимума кривой в отрицательную область потенциалов.

Никель (II), обычно оказывающий серьезное мешающее влияние на определение кобальта, в данных условиях на электроде не накапливается, поскольку накопление на поверхности электрода проводили из хлоридных растворов, где никель (II) образует крайне неустойчивые комплексы.

Влияние сопутствующих поливалентных элементов (Fe(III), V(V), Mo(VI) и др.) устраняли путем их восстановления в растворе с помощью аскорбиновой кислоты в момент накопления.

Проведенное исследование позволило установить оптимальные условия определения кобальта в сталях и сплавах, сводящееся к растворению пробы, накоплению определяемого элемента на электроде и фиксации электроаналитического сигнала без отделения сопутствующих компонентов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ОЦЕНКЕ ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ТИТАНА

Д.И.Курбатов, Л.Ю.Булдакова, В.А.Жиляев

Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

Знание степени окисления металла в химическом соединении позволяет определить тип проводимости твердого тела: если он находится в высшем валентном состоянии, то обладает электронной проводимостью (n), а если в низшем - тогда дырочной(p) [1].

Оценка типа проводимости поверхностного слоя карбидов, нитридов и карбонитридов титана проведена методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом (УПЭЭ). Метод вольтамперометрии был использован при исследовании структуры оксидных фаз различной природы [2]. Показано, что первый катодный максимум тока на вольтамперограмме, полученной после анодной поляризации УПЭЭ, содержащего исследуемое вещество, на поверхности которого был анодно адсорбирован кислород, несет информацию о дефектной структуре исследуемого вещества. Причем установлено, что токи восстановления хемосорбированного кислорода на поверхности полупроводников n-типа на порядок меньше, чем у дырочных полупроводников p-типа.

Используя эти различия в величинах тока восстановления сорбированного кислорода, различия валентного состояния металла у n- и p-полупроводников, нами в данной работе рассматривается возможность метода вольтамперометрии с УПЭЭ для оценки типа проводимости оксидной пленки титана на поверхности его нитридов, карбидов и карбонитридов.

Для исследования были использованы образцы: TiC_x (x=0,6-1,0), TiN_x (x=0,6-1,0), TiC_xN_{1-x} (x=0,0-1,0) и TiO_2 как известный n-полупроводник. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографически при помощи дифрактометра ДРОН-УМ1.

Изученная зависимость токов восстановления хемосорбированного кислорода от состава TiC_x - TiC_xN_{1-x} - TiN_x показало, что токи восстановления оксидной пленки на поверхности TiC_x на порядок и более меньше, чем на поверхности TiN_x, что позволяет считать поверхностный слой оксидной пленки TiCx, как и его оксида (TiO_2) электронными полупроводниками, а оксидной пленки TiN_x - дырочными. Также показано, что поверхностный слой оксида титана на TiCx содержит значительно меньше Ti(III), чем оксид титана на поверхности TiNx, что дополнительно подтверждает дырочную проводимость поверхностного слоя нитридов. Следовательно, оксидная пленка на поверхности TiCx состоит преимущественно из высших оксидов титана, менее хемосорбирует кислород и является n-полупроводником, а на поверхности TiNx - наряду с

Ti(IV) содержит значительное количество Ti(III) и хемосорбированного кислорода и, по-видимому, имеет дырочный тип проводимости.

Литература

1. К.Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1962. С.52.
2. М.Б.Видревич, В.М.Жуковский, В.Г.Бамбуров// Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. 1979. В. 3, № 7. С.128.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРБИЦИДОВ СИМ - 1,3,5 - ТРИАЗИНОВОГО РЯДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИММУНОФЕРМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Кутырева М.П., Медянцева Э.П., Ильичева Н.Ю., Будников Г.К., Еремин С.А.

Казанский государственный университет, г.Казань
Московский государственный университет, г.Москва

Предложен вариант иммунохимического определения гербицидов сим-1,3,5-триазинового ряда-симазина, атразина, пропазина-с использованием амперометрической иммуноферментной системы, включающей в себя иммобилизованные антитела (Ат) и амперометрический холинэстеразный биосенсор (АХЭБ). Установлено, что изучаемые гербициды являются эффекторами иммобилизованной холинэстеразы (ИХЭ). В областях концентраций 2×10^{-11}-1×10^{-6} М (симазин), 2×10^{-9}-1×10^{-6} М(атразин),1×10^{-8}-1×10^{-7}М (пропазин) данные гербициды выступают в роли ингибиторов ИХЭ; в областях-5×10^{-15}-2×10^{-11}М (симазин), 2×10^{-9}-8×10^{-12} М (атразин), 1×10^{-10}-1×10^{-8}М (пропазин) наблюдается эффект активации. Это позволяет использовать АХЭБ для определения конкретного гербицида в отсутствии других эффекторов ИХЭ. Кинетические параметры (K_m, V_{max}) ферментативной реакции, их зависимость от pH фонового раствора и рассчитанные значения констант ингибирования и активации позволили выбрать концентрацию субстрата (бутирилтиохолин иодида) для определений симазина (8×10^{-4}М), атразина (2×10^{-3}М), пропазина (5×10^{-4} М) и значение pH, составляющее 9.05±0.05. Определены константы аффинности (для симазина$K_{a1}=(2,2\pm0,2)\times10^{11}$моль$^{-1}$, $K_{a2}=(6,8\pm0,9)\times10^{8}$моль$^{-1}$; для атразина $K_{a1}=(3,1\pm0,3)\times10^{9}$моль$^{-1}$, $K_{a2}=(2,5\pm0,4)\times10^{8}$моль$^{-1}$), которые указывают на прочность образующихся иммунных комплексов Ат-гербицид в изученных условиях и позволяют выбрать рабочие концентрации Ат для иммобилизации: 9,7 мг/мл для симазина и 16,4 мг/мл для атразина. Таким образом, разработан способ иммуноопределения гербицидов сим-1,3,5-триазинового ряда с помощью иммуноферментной системы: иммобилизованные антитела позволяют осуществить иммунохимическую реакцию и выделить гербицид из анализируемой смеси за счет образования иммунного комплекса, а амперометрический биосенсор на основе иммобилизованной холинэстеразы фиксирует содержание гербицида в растворе.

Использование иммобилизованных Ат против этих гербицидов позволяет определять отдельный гербицид в смеси структурно родственных соединений. Проценты перекрестных реакций Ат к симазину составляют 0.5% и 1.3% для атразина и пропазина соответственно; и Ат против атразина - 0.25 % и 12.5 % для симазина и пропазина соответственно

Показана возможность определения симазина и атразина в модельных растворах и в образцах природных вод. Динамический диапазон концентраций составил для симазина 5×10^{-11}-1×10^{-7} М, $c_н=5\times10^{-12}$ М и для атразина 1×10^{-11}-1×10^{-7} М, $c_н=5\times10^{-12}$ М (ингибирующий эффект).

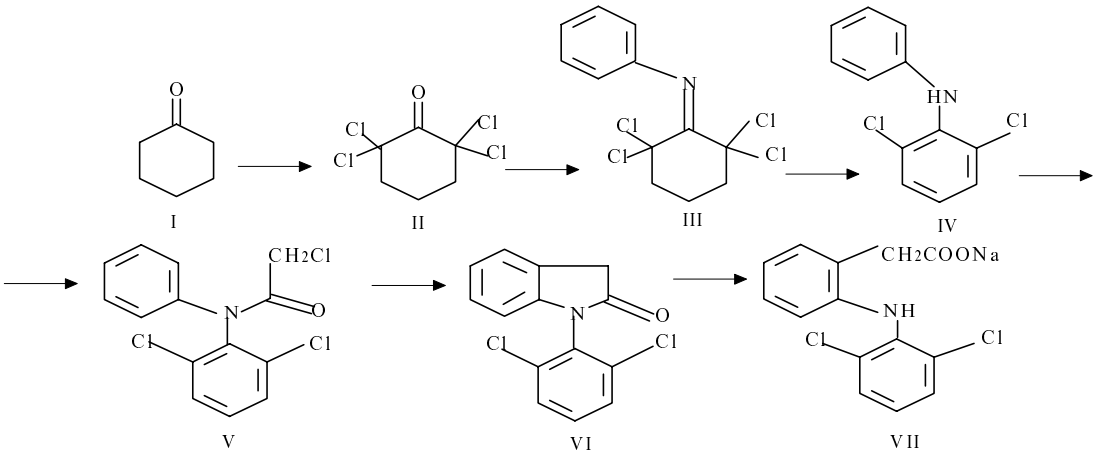
Работа выполнена при частичной финансовой
поддержке гранта INCO-Copernicus
ERBIC15CT-98-0910.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ОРТОФЕНА

Левина В.И., Хмельницкая Е.Ю., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б.

ГНЦ РФ «НИОПИК»

Разработан прлярографический контроль ряда стадий производства ортофена, осуществляемого по следующей схеме:



Соединения (I, II, III, V) полярографически активны. Исходный кетон (I) имеет весьма отрицательный потенциал восстановления на ртути, но, как было показа-но Зуманом, он легко определяется в виде шиффовых оснований.

В кетоне (II) электрохимически активна группировка >C=O, а в имине (III)>C=N-, но, помимо этого, оба соединения являются полигалогенидами, что пред-определяет общность их полярографического поведения. Первые катодные волны на полярограммах этих соединенийнаблюдаются при потенциалах около нуля. (нас.к.э.) и не могут быть отнесены к восстановлению двойных связей. Для кетона (II) нами было показано, что в насыщенном растворе KNO_3 в диметилформамиде (ДМФ) первая волна совпадает с волной каломели, и можно предположить,

что на ртутном электроде параллельно с электрохимическим восстановлением (II) и (III) происходит химическое образование ртутьорганических соединений и кало-мели с их последующимвосстановлением.

Было обнаружено, что в растворах кетона (II) протекание электрохимических процессов в присутствии воды тормозится вплоть до потенциалов разряда фоно-вого электролита. На этом основана разработанная методика определения имина (III) в присутствии кетона (II) с использованиемрастворов, содержащих спирт и 0,01 М боратный буферный раствор с pH 9,18 в соотношении 1:1, где токи для (II) полностью подавляются. Высота постояннотоковой волны пропорциональна кон-центрации (III) в интервале 10^{-5}-10^{-3} М при потенциалах (-0,45)—(-0,50) В(Ag).

Для определения (II) нами использован 0.2 М раствор LiCl в ДМФ. На полярограмме в этом случае имеются две волны; для первой волны $E_{1/2}$=-0,1В (Ag), для второй - $E_{1/2}$=-0,75В (Ag), и обе имеют участки предельного тока, величина которого линейно зависит от концентрации в интервале 10^{-5} -10^{-3}М..

Вторичный амин (IV), не содержащий электрохимически-активных группиро-вок, может быть определен полярографически после нитрозирования. В разрабо-танной методике для нитрозирования применяется: концентрированный (0,6М) раствор $NaNO_2$ в присутствии 0,1 н H_2SO_4. Определение высоты волны проводит-ся в щелочной среде, где нет зависимости тока от pH (волна соответствует двух-электронному расщеплению связи >N-N=). $E_{1/2}$ =-0,8 В(нас.к.э.), ток пропорцио-нален концентрации в интервале 10^{-4}-$6\cdot10^{-4}$М.

Методика полярографического определения хлорацетильного производного (V) основана на электровосстановлении связи C-Cl, активированной карбониль-ной группой, в 60%-ном растворе ДМФ в присутствии 0,05 М хлористого тетра-метиламмония $E_{1/2}$ около -1,5 В (нас.к.э.). Линейность зависимости высоты вол-ны от концентрации наблюдается в интервале 10^{-4} - $5\cdot10^{-3}$ М.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Лейтес Е.А., Глухова Н.А., Медведева И.А.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул.

В настоящее время является актуальным контроль содержания токсичных сероорганических соединений в объектах окружающей среды. Определение таких соединений должно проводиться оперативно и с

высокой чувствительностью. Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять следовые количества серосодержащих веществ, образующих малорастворимые соединения с материалом электрода.

Имеющиеся в литературных источниках вольтамперометрические методики определения сероорганических соединений имеют предел обнаружения до $(1 – 10) \cdot 10^{-9}$М.

Для снижения предела обнаружения предела обнаружения толов изучено влияние электроактвных добавок. Установлено, что добавление в растворы этан–, пропан–, бутан–, гексан– и гептантиолов ионов ртути (I) и ртути (II) позволяет снизить предел обнаружения этих веществ до $10^{-11} – 10^{-13}$М и тем самым расширить возможность метода инверсионной вольтамперометрии в определении низких концентраций веществ.

Установлено также, что присутствие ионов ртути (I) и ртути (II) уменьшает влияние многих неорганических ионов.

Аналогичные результаты, предположительно, могут быть получены и для других сероорганических веществ.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Лямина Г.В., Князева Е.П., Мокроусов Г.М.

Томский государственный университет

Возможности вольтамперометрии существенно расширены за последние годы благодаря появлению модифицированных электродных систем, автоматизированных устройств и новых вариантов метода.

Нами предложено анализировать поверхность твердых тел на содержание металлов и их соединений с помощью единой электродной системы (ЕЭС) для экспрессного отбора пробы (без использования растворов) и вольтамперометрического анализа. В данной работе рассмотрены возможности применения в качестве ЕЭС, нанесенной на проводящую подложку, пленки полиметилметакрилата, модифицированного солями щелочных металлов. Выбор обусловлен доступностью и высокой функциональностью данного материала (товарный знак "Гиплам").

Объектами изучения являлись соединения меди, кадмия и свинца в оксидных системах. Исследовано влияние наложения потенциала, его величины и времени накопления на отбор пробы. Выявлена большая эффективность работы сенсора при использовании солей натрия, по сравнению с солями лития и калия, в качестве модифицирующей добавки к полиметилметакрилату. Показано, что пленочные ЕЭС обладают большей чувствительностью по сравнению с электродными системами, изготовленными путем пропитки углеродных материалов "Гипламом".

Использование такой ЕЭС позволяет отбирать пробу без разрушения и изменения состава поверхности анализируемого образца, производить работы в полевых условиях, имеет простое аппаратурное оформление.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛИНКОМИЦИНА С ПАРА-НИТРОАНАЛИНОМ, ПАРА-НИТРОФЕНОЛОМ И ПАРА-ОКСИМЕТИЛНИТРОБЕНЗОЛОМ

Майстренко В.Н., Гусаков В.Н., Сафиуллин Р.Р., Лисицкий В.В.

Башкирский государственный университет
450074, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32

Многие макромолекулы в растворе способны находиться в конформации, способствующей образованию межмолекулярных водородных связей, за счет чего они образуют псевдоциклические структуры с молекулярной полостью. Данная особенность им ряд уникальных физико-химических свойств, наиболее интересное из которых - способность выступать в качестве молекулы-”гостя” и образовывать устойчивые в растворах молекулярные комплексы с рядом органических соединений. Работа посвящена поиску новых классов открытоцепных макромолекул, способных проявлять себя как молекулы-”хозяева” при образовании комплексов, изучению состава, устойчивости и термодинамических параметров образования молекулярных комплексов.

В качестве молекулы-”хозяина” нами был выбрана молекула линкомицина. Линкомицин - α-метил,-6,8-дидиокси-6-[1-метил-4-пропил-2-пирилидинкарбокси-амидо]-1-D-эритро-D-галактооктапиранозида гидро хлорид ($C_{18}H_{34}N_2O_6S\times HCl$), имеет широкое распространение в медицине в качестве антибиотика. Для изучения реакций комплексообразования линкомицина с рядом нитросоединений использован метод постояннотоковой вольтамперометрии на СРКЭ. Предельный ток восстановления всех нитросоединений имеет диффузионную природу и пригоден для изучения реакций комплексообразования. Зависимость тока в пике восстановления нитросоединения от концентрации линкомицина имеет вид убывающей кривой и позволяет с помощью уравнений материального баланса рассчитать константы образования молекулярных комплексов с нитропроизводными.

Методом изомолярных серий установлено, что линкомицин в кислотных водно-спиртовых средах образует с изученными нитропроизводными комплексы стехиометрического состава 1:2. Термодинамические параметры реакций образования комплексов были вычислены по уравнению изотермы Вант-Гоффа в интервале температур 15°÷40°С. Установлено, что образование комплексов линкомицина в водно-спиртовых средах сопровождается положительным энтальпийным эффектом. Устойчивости изученных комплексов в растворе способствует положительный энтропийный эффект. В данном случае это явление

вероятно связано с перестройкой гидратной сферы обоих участвующих в реакции частиц, которая сопровождается “выталкиванием” молекул воды из гидратных оболочек, место которых занимает входящий “гость”. Обнаружен эффект энтальпийно-энтропийной компенсации, который позволяет сделать вывод, что образование трех изученных комплексов протекает по единому механизму с участием химических связей, родственных по своей природе.

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Майстренко В.Н., Сапельникова С.В.

Башкирский государственный университет
450074, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32

Одним из основных направлений развития вольтамперометрии является создание датчиков, позволяющих быстро и селективно определять неорганические ионы и органические вещества в объектах окружающей среды.

Известно, что самым эффективным способом увеличения фарадеевского тока в вольтамперометрии, позволяющим на несколько порядков снизить границу определяемых содержаний, является концентрирование исследуемых компонентов на поверхности индикаторного электрода. Поэтому пристального внимания заслуживают химически модифицированные электроды, благодаря возможности совмещения процессов концентрирования и определения исследуемых веществ. При этом исследуемый компонент из водного (органического) раствора концентрируется в объеме индикаторного электрода в результате жидкостной, твердофазной или мембранной экстракции с помощью избирательных жидких, твердых или полимерных экстрагентов, сорбентов и полупроницаемых мембран.

Модифицирование электродной поверхности может быть достигнуто различными способами, которые должны обеспечивать прочную связь электроактивного соединения с поверхностью и осуществление с высокой скоростью обмена электронами между подложкой и субстратом в объеме раствора или на поверхности электрода. Многочисленные методики приготовления модифицированных электродов включают в себя адсорбцию реагента на поверхности электрода, химическое привязывание с образованием ковалентных связей, включение модификатора в полимерную пленку или в пасту из графитовых материалов, а также электрохимический синтез на поверхности электрода. Среди этих методов важное место занимает разработка датчиков на основе угольных паст.

По сравнению с другими электродами угольно-пастовые электроды (УПЭ) обладают наиболее развитой рабочей поверхностью при одних и тех же размерах, поэтому они имеют повышенную адсорбционную способность

по отношению к деполяризатору. Это является существенным недостатком в условиях классической вольтамперометрии, однако это свойство можно использовать для адсорбционного концентрирования электроактивных соединений на модифицированных УПЭ в инверсионных методах.

Важной проблемой является определение различных изомеров одного и того же соединения, поскольку по токсическому воздействию на организм они могут различаться на несколько порядков, а при электрохимическом определении давать сигналы в одной области потенциалов. Модификацией поверхности электрода (в частности, УПЭ) реагентами, имеющими специфические функциональные группы, можно создать для определяемого вещества такие условия, когда аналитический сигнал будет практически специфичным.

В качестве модификаторов могут быть выбраны соединения, использующиеся в аналитической химии в качестве селективных экстрагентов для разделения близких по свойствам веществ, и мелкодисперсные сорбенты, применяющиеся для избирательного концентрирования микропримесей и хроматографического разделения изомерных соединений. Например, при использовании УПЭ, модифицированных различными хроматографическими фазами (жидкими неподвижными фазами, пористыми полимерными сорбентами серий Порапак и Сепарон) можно селективно определять *о*-нитрофенол в присутствии избытка *п*-нитрофенола, *о*-нитроанилин в присутствии *пара*-изомера.

Помимо селективного определения изомеров органических веществ, модифицированные вольтамперометрические сенсоры обеспечивают избирательное определение различных соединений, обладающих близкими окислительно-восстановительными свойствами, либо инертных на обычных электродах. Так, на УПЭ, модифицированных некоторыми силикагелями и пористыми полимерными сорбентами, можно селективно определять хлорированные фенолы в присутствии 100-кратного избытка незамещенного фенола.

Следующий этап исследований в области использования химически модифицированных электродов должен быть связан с разработкой теории, позволяющей обоснованно предсказывать изменение свойств электродов при закреплении на их поверхности тех или иных соединений. Следует иметь в виду, что свойства ХМЭ не всегда являются суммой свойств самого электрода и модификатора.

Таким образом, в последнее десятилетие в электроаналитической химии на стыке электрохимии, неорганической, органической, элементоорганической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений, адсорбции и катализа сложилось новое научное направление – вольтамперометрия с ХМЭ.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р.

Башкирский государственный университет
450074, г.Уфа, ул.Фрунзе, 32

Среди глобальных загрязнителей окружающей среды значительное место занимают производные фенола, в частности, хлорпроизводные и нитрофенолы. Важной проблемой является определение различных изомеров одного и того же соединения, а также замещенных фенолов в присутствии незамещенного фенола, поскольку по токсическому воздействию на организм они различаются на несколько порядков, а при электрохимическом определении дают сигналы в одной области потенциалов. Использование модифицированных угольно-пастовых электродов (УПЭ) позволяет селективно концентрировать и определять один из изомеров в присутствии избытка другого, а также в присутствии другого соединения, дающего электрохимический отклик при тех же потенциалах

Авторами было изучено вольтамперометрическое поведение фенола, *орто*-хлорфенола, 2,4- и 2,6-дихлорфенолоа, 2,4,6-трихлорфенола, *орто*- и *пара*-изомеров нитрофенола и 2,5-динитрофенола на УПЭ, модифицированных пористыми полимерными сорбентами. Оптимальными условиями концентрирования и электроокисления фенолов на модифицированных УПЭ являются pH 4.5 (ацетатный буфер) на стадиях накопления и регистрации для незамещенного и хлорированных фенолов и pH 1 на стадии накопления, pH 4.5 на стадии регистрации для нитропроизводных фенола. Накопление деполяризатора осуществлялось в течение 2 минут при разомкнутой цепи. Вольтамперограммы снимались при анодной развертке потенциалов от 0 до +1 В. В качестве модификаторов для УПЭ использовались пористые полимерные сорбенты стиросорб, полисорб 1, полихром 1, флуоропак.

Исследуемые соединения окисляются на твердых электродах при потенциалах +0.70÷+0.80 В (фенол и хлорфенолы) и +0.90÷+1.00 В (нитрофенолы) в зависимости от числа и расположения заместителей в ядре. На всех модифицированных УПЭ фенол, *пара*-нитрофенол и 2,5-динитрофенол не дают сигнала в изучаемом диапазоне концентраций. Изучена адсорбция изомеров нитрофенола и 2,5-динитрофенола на спектрально чистом графите. Обнаружена взаимосвязь между чувствительностью электрода к различным изомерам и веществам и их адсорбцией на графите.

Показана возможность селективого определения на модифицированных пористыми полимерными сорбентами УПЭ *о*-хлорфенола, 2,4- и 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-трихлорфенола в присутствии

100-кратного избытка фенола и *о*-нитрофенола в присутствии 100-кратного избытка *пара*-изомера и 2,5-динитрофенола. Сравнение исходных концентраций с найденными по методу добавок позволяют сделать вывод об отсутствии систематических погрешностей при анализе.

ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Малахова Н.А., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет,
620219, Екатеринбург, 8 Марта 62,
тел./факс 22 24 15, E-mail: baz@usue.ru

Достаточно широкое применение метода инверсионной вольтамперометрии в современной аналитической практике связано не только с его особенностями (низкие пределы обнаружения , высокая селективность, легкость автоматизации и компьютеризации при относительной простоте и дешевизне аппаратуры), но и с заменой токсичных ртутных электродов на твердые металлические (золото, вольфрам, платина и др.) и углеродные (стеклоуглерод, углеситалл, пирографит, импрегнированный графит). Однако, использование твердых электродов осложнено необходимостью тщательной (ручной!) механической подготовки и регенерации их поверхности в процессе эксплуатации для обеспечения необходимых метрологических характеристик анализа. Применение толстопленочных графитовых электродов (ТГЭ), выпускаемых в настоящее время ООО «ИВА»(Екатеринбург), позволяет полностью исключить процедуру механической обработки поверхности электродов и использовать электрохимическую поляризацию для регенерации поверхности электрода. Для определения амальгамообразующих металлов (Cu, Pb, Cd, Zn, Sn и др.) предлагается использовать ТГЭ, предварительно модифицированные микроколичествами малорастворимых (органических и неорганических) соединений ртути (МТГЭ), что позволяет исключить не только использование металлической ртути, но и растворов ртути (II), которые обычно вводят в анализируемый раствор при работе с твердыми электродами в режиме *in situ*. Наиболее стабильные и воспроизводимые результаты получены при использовании в качестве модификаторов диэтилдитиокарбамината ртути и пирролидиндитиокарбамината ртути (тип 1) и каломели (тип 2). При определении меди предпочтительнее использовать электрод 2 типа, поскольку медь связывается на поверхности электродов 1 типа в прочные комплексные соединения, что существенно затрудняет процесс электрохимической регенерации и ухудшает воспроизводимость измерений. При работе с МТГЭ анализируемый раствор загрязняется ионами ртути существенно меньше, чем при использовании ртутно-графитового электрода (n $x10^{-7}$ М и n $x10^{-5}$ М соответственно). Пределы обнаружения ионов металлов при использовании МТГЭ 1 и 2

типов составляют 0.1 - 2 мкг/л в зависимости от определяемого элемента. ТГЭ, предварительно модифицированные малорастворимым пирролидиндитиокарбаминатом золота (III) (МТГЭ, тип 3), предложены для определения ионов ртути (II) в природных и сточных водах в интервале 0.005 - 100 мкг/л.

Срок хранения МТГЭ один год с момента изготовления. МТГЭ можно использовать в течение 8 - 10 часов непрерывной работы.

МТГЭ, по нашему мнению, вполне достойны стать альтернативой общепринятым в практике инверсионной вольтамперометрии электродам: ртутным, ртутно-пленочным, золотым и золото-пленочным.

МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ИОДИД – ИОНАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ПРЕДВОЛНЫ В СИСТЕМАХ Tl(IV) – H_2SO_4 – SCN-,Tl(IV) – H_2SO_4 – $H_2C_2O_4$

Малука Л.М., Ныренков А.В.

Кубанский государственный технологический университет

Проведено исследование характера влияния добавок иодид – ионов на каталитические процессы электровосстановления титан (IV) в растворах серной кислоты в присутствии SCN^- ионов и $H_2C_2O_4$. В соответствии с данными работы [1] серная кислота является комплексообразующим электролитом, но каталитическая предволна наблюдается лишь при С (H_2SO_4) > 1 моль /дм^3 . В данном исследовании С (H_2SO_4) = 0,1 – 0,25 моль/дм^3 . Каталитический эффект связан с присутствием в полярографируемых растворах роданид – ионов (С(SCN^-)=3∗10^{-3} моль/дм) и $H_2C_2O_4$ (С($H_2C_2O_4$)=1∗10^{-3} моль/дм^3).

Обнаружено значительное смещение потенциала полуволны каталитической предволны титана (IV) в сторону более отрицательных значений потенциала при введении в систему H_2SO_4 – $H_2C_2O_4$ весьма малых количеств иодид-ионов (n∗10^{-5}моль/дм^3). При дальнейшем увеличении содержания иодид-ионов до 5∗10^{-3} моль/дм^3 интенсивность смещения потенциала полуволны к более отрицательным значениям замедляется. В растворах H_2SO_4 – SCN^--ионы наблюдается монотонное и гораздо меньшее по величине смещение потенциала полуволны к отрицательным потенциалам при введении тех же количеств иодид-ионов.

С ростом концентрации иодид-ионов плато предельного тока предволны и в оксалатных, и в роданидных растворах исчезает, что указывает на торможение стадии переноса электрона. Причем в оксалатных растворах полярографический коэффициент переноса каталитического разряда титана (IV) уменьшается от 0,52 (С (I^-)=0 моль/ дм^3) до 0,28 (С (I^-)=5 ∗10^{-5} моль/дм^3), при дальнейшем увеличении концентрации иодид-ионов наблюдается увеличение величины коэффициента переноса вплоть

до 0,53 (С (I⁻)=5 ∗10^{-3} моль/дм^3), В роданидной системе минимум величины коэффициента переноса находится при С (I⁻)=5 ∗10^{-4} моль/дм^3,

Сделано предположение, что описанные эффекты связаны с адсорбцией иодид-ионов и адсорбцией электрохимически активного комплекса титана (IV) на поверхности ртутного электрода и, как следствие, в большей мере проявляются в системе Ti (IV) – H_2SO_4 – $H_2C_2O_4$ с поверхностной природой предволны в отличии от объемных процессов в присутствии роданид-ионов [2]. Однако, с учетом уровня содержания иодид-ионов в растворах эти эффекты не могут быть объяснены ни простым блокированием поверхности электрода адсорбированными иодид-ионами, ни изменением среднего значения ψ-потенциала на внешней плоскости Гельмгольца, а связаны с дискретным строением двойного электрического слоя в плоскости электрохимической стадии электрокаталитической реакции разряда комплексов титана (IV).

Литература

1. Турьян Я.И., Малука Л.М.//Журн.Общей химии.1981.Т.L1(CXIII)в.2. С.273.
2. Турьян Я.И., Рувинский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталиметрия. М.:Химия, 1998. 272с.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Маринина Г. И., Резник М. Ф., Гордиенко П. С.

Дальневосточный государственный университет, 690600, г. Владивосток, Октябрьская, 27

Поведение металлоксидных электродов (МОЭ) зависит от свойств их поверхностной оксидной пленки. В связи с этим теоретический и практический интерес представляет исследование пленок оксидов металлов, нанесенных на различные подложки.

В работе сопоставлены характеристики пленочных МОЭ (ПМОЭ), полученных различными способами, на примере титрования компонентов обратимых окислительно-восстановительных систем [железо(Ш), меди (II)], комплексоном III. Методы получения ПМОЭ - пиролитический, гальванопиролитический, микродугового оксидирования - на титановой подложке. При выявлении индикаторных свойств на примере олово-сурьмяного и некоторых других электродов изучали механизм реакции, определяющей потенциал электрода рядом методов (снятие кинетических, концентрационных, вольтамперных кривых, определение точки нулевого заряда (т. н. з.) - pHo. Качественную оценку состояния поверхности проводили методом растровой электронной микроскопии.

Установлена сопоставимость аналитического сигнала и механизм действия при потенциометрической индикации к. т. т. реакции медь(П)-комплексон III для известных платинового, висмутового МОЭ и ПМОЭ, изготовленных пиролитическим и гальвано-пиролитическим методами.

Выявлена потенциалопределяющая роль для ПМОЭ участников титрования и незначительное влияние продуктов реакции. Установлен факт адсорбции и модификации поверхности пиролитического олово-сурьмяного ПМОЭ ионами меньшей степени окисления.

МЕТОД ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА И МЕДИ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Маркова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
117975, ГСП - 1, Москва, ул. Косыгина, 19, markova@geokhi.ru

Последнее время в связи с дальнейшим развитием сверхпроводниковой тематики появились сообщения о синтезе новых ВТСП, типа CuCrSrCaO. Учитывая возможность высокоточного определения макрокопонентов ВТСП методом потенциостатической кулонометрии, было проведено исследование для нахождения оптимальных условий определения Cr(VI) и Cu(II) при их совместном присутствии в модельных растворах. При кулонометрическом определении интересующего нас элемента оптимальными являются те условия, при которых обе формы окислительно - восстановительной системы, в нашем случае это Cr(VI) -> Cr(III), остаются в растворе. Методом вольтамперометрии на Pt - электроде было исследовано поведение Cr(VI) и Cu(II) в растворах H_2SO_4 с концентрацией последней от 0,025 до 0,25М. На I,E - кривой, снятой в растворе 0,15М H_2SO_4, содержащем хромат-ионы, был получен пик тока восстановления Cr(VI) -> Cr(III), E_{max} = 0,4В (скорость изменения потенциала 2мВ/с, электрод - Pt - сетка). Окисление Cr(III) -> Cr(VI) в этих условиях протекает с E_{max}= 1,55 - 1,65В.

Определение хрома ведется по реакции восстановления при потенциале 0,1В. В одной аликвоте можно проводить только единичное определение Cr(VI), так как обратное количественное электроокисление Cr(III) -> Cr(VI) при указанных выше потенциалах затруднено. Однако, в одной аликвоте можно проводить многократное определение Cr(VI), делая последовательно несколько добавок раствора , содержащего ионы хрома(VI), так как присутствие в анализируемом растворе ионов Cr(III), полученных после реакции восстановления, не влияет на величину погрешности (<1%) и воспроизводимости (s_r = 0,003 - 0,005) определения Cr(VI). Оптимальное содержание ионов хрома в анализируемом растворе составляет от 0,5 до 4,0 мг.

При использовании в качестве фона растворов H_2SO_4 возможно кулонометрическое определение Cr(VI) и Cu(II) при их совместном присутствии. В данных условиях восстановление меди(II) идет по реакции Cu(II) -> Cu(0) с E_{max}=-0,1В без промежуточного состояния - Cu(I). Окисление Cu(0) -> Cu(II) протекает с E_{max}=0,1В. Учитывая, что

Cr(VI) -> Cr(III) восстанавливается при более положительных потенциалах, чем протекает восстановление - окисление меди, можно проводить в одной аликвоте единичное определение Cr(VI) и многократное определение Cu(II) по реакции Cu(II) < - > Cu(0), при потенциалах - 0,25В для реакции восстановления и 0,2В для реакции окисления, с погрешностью ~0,5% и хорошей воспроизводимостью, s_r = 0,002 - 0,005.Присутствие в растворе ионов Cr(III) не влияет на точность и воспроизводимость определения меди. Допустимые соотношения содержания Cr(VI):Cu(II) в анализируемом растворе составляет 1:6 при содержании хрома 0,5мг и 1: 1 при 4мг хрома в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Госпрограммы «Актуальные направления в физике конденсированных сред» по направлению «Сверхпроводимость».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНО-ВОЛОКНИСТОГО ЭЛЕКТРОДА (УВЭ)

Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л.

КазГу им. аль-Фараби, г. Алматы, ул. Карасай батыра 95А

Задачи контроля различных производств и объектов окружающей среды требуют поиска новых электродных материалов, позволяющих анализировать электрохимическими методами низкие содержания металлов при большей компонентности анализируемого объекта с более высокой точностью, воспроизводимостью и селективностью.

В связи с этим необходимо накопление экспериментальных данных по особенностям разряда-ионизации металлов на новых модифицированных электродах и разработка на этой основе гостированных методик определения металлов, дающих возможность анализировать сложные объекты.

С этой целью проведено сравнительное инверсионно-вольтамперометрическое исследование разряда-ионизации различных по электрохимической активности металлов (Cu, Pb, Zn) в растворах различной природы и кислотности на УВ и СУ-электродах в отсутствии и присутствии жидкого модификатора (ртути).

Выявлены преимущества определения низких содержаний Cu и Pb на УВЭ электродах по сравнению со СУЭ: больший интервал определяемых содержаний, лучшая воспроизводимость и высокая чувствительность аналитического сигнала. Сорбционные свойства углеродного волокна и модифицирование его поверхности ртутью в значительной мере повышают степень электроконцентрирования исследованных металлов, что весьма положительно сказывается на пределе определения и метрологических параметрах электроанализа.

Заслуживает особого внимания установленный нами факт, что электродное волокно, как электродный материал, позволяет определять электроположительные металлы (Cu, Pb) с той же чувствительностью и метрологическими параметрами, что и электроотрицательные металлы.

Установлено, что более сильная сорбция поверхности углеродного волокна водородом ограничивает возможности инверсионно-вольтамперометрического определения на УВЭ весьма электроотрицательных металлов таких, как, например цинк.

Сопоставление электродных материалов показывает, что предел обнаружения цинка на РСУЭ снижается до 5 $*10^{-7}$ М в сравнении с $1* 10^{-5}$ М на РУВЭ в буферных ацетатных растворах (pH4,6).По этой причине в отличие от Cu и Pb для иверсионно-вольтамперометрического определения цинка более предпочтительным является РСУЭ нежели РУВЭ.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЦЕРИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л.

КазГу им. аль-Фараби, г. Алматы, ул. Карасай батыра 95А

Церий является одним из основных распространенных компонентов сырья РЗЭ, поэтому разработка простых, дешевых и высокочувствительных методов его контроля с хорошими метрологическими параметрами определения остается до сих пор актуальной проблемой массового анализа.

Методом ИВА изучено поведение церия на стеклоуглеродном (СУ) и композиционном электродах (КЭ) на фоне водных растворов 0,04 М фосфорной кислоты (pH 2,5), 0,05 М иодата калия (pH 3,0) и ацетатного буфера (pH 4,6) в интервале содержаний 10^{-3}-10^{-7} М. Максимальные катодные токи церия были получены при потенциале и времени накопления соответственно 0,95-1,20 В, 5-15 мин. в зависимости от концентрации ионов церия в растворе.

Сопоставление полученных результатов выявило некоторые преимущества КЭ по

сравнению с СУ: более широкий концентрационный интервал определяемых содержаний ионов металла в растворе и более лучшие метрологические характеристики.

Наиболее чувствительный аналитический сигнал церия наблюдается на фоне фосфорной кислоты.

Условные константы скорости реакции восстановления Ce(IV) до Ce(III) равны: k_s=(1,11+0,07) сек$^{-1}$-КЭ, фон H_3PO_4; k_s=(0,66 + 0,09) сек $^{-1}$-КЭ, фон KJO_3; k_s=(0,78+0,06) сек$^{-1}$-КЭ, фон ацетатный буфер, k_s=(0,72+0,04) сек$^{-1}$-СУЭ,фон H_3PO_4; k_s=(0,28+ 0,03) сек$^{-1}$-СУЭ, фон KJO_3.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИММУНОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ

Медянцева Э.П.

Казанский государственный университете, г.Казань

Проблема разработки селективных способов определения широкого круга физиологически активных соединений по прежнему является актуальной для химиков-аналитиков. Один из путей ее решения - применение иммунологических реакций. Использование преимуществ иммунологических, ферментативных и электрохимических реакций в различных комбинациях позволило в отдельных случаях достичь пределов обнаружения сопоставимых с данными радиоиммунных методов анализа.

Рассмотрено несколько вариантов применения биоспецифических реакций с вольтамперометрическим контролем.

1. Использование электрохимических, иммунологических реакций и реакций ферментативного катализа в определенной комбинации позволяет разрабатывать иммуноферментные сенсоры (ИФС), с помощью которых возможно определение широкого круга физиологически активных соединений, не обладающих электрохимической активностью с низкими пределами обнаружения. Такой вариант использование иммунологических реакций с вольтамперометрическим контролем возможен, если определяемое соединение не оказывает непосредственного влияния на свойства фермента, используемого в качестве метки, т.е. нет конкурирующих реакций между определяемым соединением и ферментом и, например, антителами, входящими в состав биочувствительной части ИФС. Такие ИФС, включают совместно иммобилизованные ферментсодержащие препараты и компоненты иммунологических реакций (антитела или антигены). По этому принципу разработаны ИФС для определения патогенных грибов *Trichophyton rubrum и Candida Albicans,* вирусов алеутской болезни норок и сибирской язвы, крапчатости гвоздики.

2. Некоторые ферменты, изменение ферментативной активности которых возможно контролировать вольтамперометрически, проявляет лишь групповую специфичность. Повысить избирательность действия биосенсоров, основанных на использовании таких ферментов, возможно применяя иммунохимические реакции. В этом случае при совместной иммобилизации компонентов биоспецифических взаимодействий возможны параллельно протекающие взаимодействия между определяемым соединением и ферментом и соответствующими антителами. Для селективного определения пестицидов различной природы (хлорсодержащие производные феноксиуксусной кислоты и 1,3,5-триазины) предложено разделить стадии образования иммунных комплексов и их последующее определение с помощью амперометрического биосенсора (контроль степени протекания иммунологических реакций).

3. В качестве метки для оценки степени протекания иммунологических реакций возможно использование ионов металлов, особенно ионов кобальта 2+ и 3+, а также других, в присутствии которых в растворах белков наблюдается каталитическое выделение водорода. Предложены различные варианты определения с помощью таких подходов антигенов рибонуклеазы и патогенного гриба *Candida Albicans.*

ПРЕЦИЗИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ПОТЕНЦИАЛЕ. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ПОГРЕШНОСТИ

Могилевский А.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва.

Кулонометрия при контролируемом потенциале является одним из самых точных методов аналитической химии. При определении содержаний основного вещества погрешность анализа существенным образом зависит от величины инструментальных погрешностей купонометрической установки, так как методические погрешности в этом случае могут быть сделаны достаточно малыми.

Инструментальные погрешности кулонометрической установки с контролируемым потенциалом можно разделить на две основные группы.

Погрешности I группы.- погрешности коэффициента передачи процесса «масса определяемого вещества→ отсчет прибора». Основными составляющими погрешности являются:

1.1. Величина выходу по току электролитической ячейки (отличие от 100%).Эта составляющая полностью определяется конструкцией ячейки (отсутствие потерь вещества на стенках и диафрагмах, устранение брызг и «карманов» и т.п.) и может быть сведена к величине менее 0.01%;

1.2. Коэффициент завершенности процесса электролиза. Погрешность величины коэффициента завершенности определяется факторами:

- погрешность установки потенциала рабочего электрода. При потенциалах, отличающихся от формального на ±180 мВ, неточность установки потенциала в 1 мВ изменяет величину коэффициента завершенности на 0.004%;
- нестабильность поддержания потенциала вследствие пульсаций тока электролиза и температурной нестабильности потенциала в процессе анализа. При оптимальнойконструкции потенциостата этот вид погрешности может быть снижен до 0.001- 0.003% ;
- изменение степени завершенности процесса электролиза при изменении постояннойвремени ячейки из- за изменения величины неучитываемой части электролизного тока. При соотношении продолжительности электролиза T и постоянной времени ячейки τ, равном $T/\tau = 12$ (T= 600 с, τ= 50 с), изменение постоянной времени на 15% приводит к дополнительной

погрешности, равной 0.003%, а изменение на30% приводит к погрешности 0.02%.

1.3. Нелинейность интегратора тока электролиза- изменяет общую величину интеграла. В большинстве интеграторов нелинейность увеличивается обратно пропорционально величине интегрируемого сигнала. В этомслучае суммарная погрешность интегрирования экспоненциально спадающего тока не превысит 0.02- 0.03%, если нелинейность в верхней части диапазона составляет 0.002%. Особой разновидностью нелинейности является погрешность дискретности цифровых интеграторов, котораятакже растет обратно пропорционально величине тока и должна обязательно учитываться.

1.4. Коэффициент передачи интегратора (цена единицы отсчета)- прямо влияет на погрешность кулонометрического анализа. Составляющими этой погрешности являются:

-погрешность, определяемая временной нестабильностью коэффициента передачи интегратора. Данная составляющая может быть существенно сниженапериодической градуировкой;

-погрешность вследствие изменения коэффициента передачи интегратора приизменении температуры. Эта погрешность, в основном, определяется стабильностьюизмерительного резистора, преобразующего величину тока электролиза внапряжение на входе интегратора, стабильностью входного сопротивления интегратора и стабильностью источника эталонного(компенсирующего) заряда в интеграторе. Суммарная величина этой погрешностиможет быть доведена до 0.0003 - 0.0006% на $1^{o}C$ и может быть дополнительно снижена термостатированием помещения и отдельных узлов.

Погрешности II группы - погрешности градуировки кулонометрической установки. К ним можно отнести следующие факторы:

2.1. Погрешности градуировки задатчика потенциала. Практически полностью определяется погрешностью вольтметра постоянного тока, используемого при градуировке, и числом разрядов цифроаналогового преобразователя, синтезирующего выходное напряжение задатчика. При использовании лучших моделей вольтметров погрешность градуировки не превышает 0.1- 0.2 мВ. Погрешность дискрета составляет примерно такую же величину.

2.2. Погрешность градуировки интегратора (определение цены единицы отсчета). Определяется следующими факторами:

- погрешность задания эталонного тока (тока градуировки). Определяется погрешностями вольтметра постоянного тока и катушки образцового сопротивления, по которым вычисляется величина тока. Реально этавеличина может быть снижена до 0.01%;
- погрешность измерения времени интегрирования эталонного тока. Величинаэтой погрешности не превышает 0.001%.

Суммарная величина инструментальной погрешности может быть доведена до 0.02% (при изменении температуры на $1^{o}C$) или 0.04% (при

изменении температуры на 10°C). При этом определяющими факторами являются величина выхода по току электролитической ячейки, нелинейность интегратора тока электролиза и погрешность градуировки интегратора (цены единицы отсчета).

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Могилевский А.Н., Целов В.А., Фабелинский Ю.И., Мясоедов Б.Ф., Чубукова Т.М., Гусев В.Н. *, Аникин А.Я. *

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва,
**ПО « МАЯК», г. Озерск*

Установка предназначена для селективного определения основных компонентов вещества с высокой точностью. Основные области применения - цветная и черная металлургия, радиохимические производства, переработка драгоценных металлов, контроль стандартных образцов основного вещества. Градуировка установки осуществляется по физическим эталонам (ток, напряжение, время).

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

Электролитическая ячейка:

объём рабочего отделения - 20мл;электроды выполнены из платины; площадь рабочего электрода 100 $см^2$; максимальный рабочий ток 0.5 А; постоянная времени не более 50 с (в 1N растворе минеральных кислот); перемешивание раствора - магнитной мешалкой.

Потенциостат:

максимальный выходной ток ± 1 А; максимальное выходное напряжение ± 45 В; входной ток - менее 1 нА; погрешность поддержания потенциала-менее ±0.5мВ).

Задатчик потенциалов:

диапазон потенциалов ± 2000 мВ с дискретностью менее 0.5 мВ; погрешность задания потенциала менее 0.1% + 0.5 мВ.

Интегратор тока электролиза:

номинальный рабочий ток 0.5 А; максимальное измеряемое количество электричества - 50 Кл (при номинальном входном токе); минимальное измеряемое количество электричества (при сохранении полной точности) - 5мКл; погрешность интегрирования экспоненциально спадающего тока с начальной амплитудой в пределах от 0.5 до 2 номинальной величины - не более 0.02%; погрешность задания времени интегрирования - не более 0.01%.

Система градуировки:

обеспечивает контроль задатчика потенциала и определение цены единицы отсчета интегратора по внешним приборам (вольтметр постоянного тока, образцовые катушки сопротивления, частотомер). Погрешность

градуировки определяется классом используемых приборов и может быть доведена до 0.01% .
Система управления и регистрации информации:
основана на ПЭВМ класса IBM PC и осуществляет автоматическое управление процессом анализа и измерения - устанавливает заданные потенциалы, подключает и отключает электролитическую ячейку и интегратор, устанавливает режимы предэлектролиза, холостого опыта и анализа, вычисляет массу и концентрацию определяемого элемента, осуществляет режим градуировки.

Макет автоматизированной кулонометрической установки был испытан при определении чистого железа. Погрешность определения составила 0.1%при воспроизводимости 0.05%. Изготовление опытной партии установок предполагается на ПО « МАЯК» (г. Озерск).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГРАФИТЕ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СИСТЕМЕ РТУТЬ-ГАЛЛИЙ-ЦИНК

Надежина Л.С., Реус Т.Б.

Санкт-Петербургский государственный технический университет
197028 Санкт-Петербург, Политехническая ул, 29,
кафедра физической химии ФТИИМ

В методе инверсионной вольтамперометрии, при работе с ртутно-пленочным электродом, в качестве третьего элемента для устранения взаимного влияния определяемых компонентов, рекомендуется использовать галлий. Опубликовано множество рекомендаций, позволяющих решить отдельные, конкретные задачи, но вопрос формирования ртутно-галлиевого покрытия остался в стороне от внимания исследователей. Система ртуть-галлий представляется чрезвычайно интересной, поскольку ее диаграмма состояний, полученная в равновесных условиях, фиксирует полное расслоение элементов, но в тоже время. Имеется ряд данных (например, термодинамических), указывающих на наличие определенного взаимодействия между ртутью и галлием. Взаимная растворимость этих элементов в амальгамах, полученных путем электролиза, заметно превышает величины, указанные в справочной литературе. Кроме того, резкое различие объема галлия в твердом и жидком состояниях также может оказывать влияние на структуру пленок, образовавшихся в режиме in situ.

В настоящем исследовании изучены системы ртуть-галлий и ртуть-галлий-цинк в широком концентрационном диапазоне. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами прогноза, полученными при построении разреза диаграммы тройной системы ртуть-галлий-цинк в координатах i_a-состав при 20 ^{o}C. Показано, что несовпадения данных прогноза с экспериментом вызвано невозможностью опираться на диаграмму состояний ртуть-галлий, полученную в равновесных условиях,

т.к. в режиме in situ, применительно к режиму инверсионной вольтамперометрии, эти значения могут различаться на порядок. Полученные экспериментальные данные объяснены с учетом возможного состава и структуры образующихся пленочных покрытий. Даны оптимальные соотношения ртуть-галлий в фоновом растворе. При определении цинка, в присутствии избытка меди, предложен фоновый раствор, обеспечивающий возможность одновременного определения меди и цинка в концентрационном интервале Zn/Cu 1:1 - 1:6. Высказаны предложения, позволяющие проводить предварительную теоретическую оценку равновесных систем состав-свойства, при использовании их для прогноза в ИВ-методе.

СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Насимов А.Н., Абдурахманов Э.А., Бертков А.Т., Лутфулаев З.Л., Насимов Х.М., Нормудов З.Н., Хощимов Т.Ж., Салихджанова Р.М.-Ф.

Самаркандский государственный университет им. А.Н.Навои; МИРЭА

Разработаны принципы построения высокочувствительных сенсоров, обладающих высокой надежностью, исследованы условия для повышения их чувствительности и селективности и обеспечения оптимальных условий их эксплуатации. Созданы конструкции следующих сенсоров:

- Ионизационный сенсор для автоматизированного определения кислорода в диапазоне 0-20 об % при изменении влажности окружающей среды от 60 до 90 % в газовых смесях. В основе работы сенсора лежит эффект испарения веществ, например гексаборида лантана, взаимодействующего с кислородом и нанесенного на поверхность терморезистора, сопротивление которого измеряется, поскольку оно зависит от содержания кислорода.
- Сенсор для измерения окислов азота в газовых средах, основанный на измерении ионных токов, возникающих при ионизации окислов азота и пропорциональных их концентрации с нижней границей 7,8*10-7 об %, в котором чувствительным элементом является катод, выполняемый из оксида алюминия с добавкой гексаборида лантана и коллоксилина. Последнее служит в качестве источника эмиссии.
- Исследованы условия окисления углеводородов на поверхности катализатора чувствительного элемента термокаталитического сенсора. В качестве катализатора можно использовать платину, палладий, окислы кобальта, марганца и других металлов. Исследованы закономерности глубокого окисления гомологов метана на поверхности сенсора с катализатором на основе окислов кобальта.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Некрасов Л.Н., Алексеев В.Н.*, Графов Б.М.*, Мартемьянов С.А.*, Хомченко Т.Н.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
** Институт электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН*

Электроаналитические методы исследования, основанные на целенаправленном использовании турбулентных потоков растворов электролита, позволяют решать широкий круг задач в областях гидродинамики, электрохимической кинетики и массопереноса .Создание последовательной статистической теории турбулентного диффузионного слоя и применение теории случайных процессов послужили основой для разработки нового экспериментального метода изучения упомянутых проблем путем измерения спектров турбулентного шума тока электрохимических реакций, вызываемого воздействием турбулентных пульсаций гидродинамической скорости на толщину диффузионного слоя или приэлектродную концентрацию электроактивного вещества (метод гидроэлектрохимического импеданса) [1].Созданы математическое обеспечение и установка для параллельного измерения и анализа стационарных поляризационных кривых и спектров турбулентного шума электрохимических реакций. Установка включает замкнутую электрохимическую ячейку с механической мешалкой и неподвижным рабочим электродом, обладающим свойством равнодоступности в диффузионном отношении, и автоматизированную систему измерений с низким уровнем собственных шумов. Посредством измерения осредненных вольтамперограмм и статистических характеристик турбулентного электрохимического шума осуществлена опытная проверка статистической теории турбулентного диффузионного слоя, установлен механизм массопереноса в условиях объемного хаотического перемешивания раствора мешалкой, экспериментально подтвержден теоретический вывод о наличии свойства автомодельности у турбулентного шума предельного тока диффузии в области высоких частот. Экспериментально установлено, что рост коэффициента турбулентной диффузии в пристенной области потока электролита пропорционален четвертой степени расстояния от твердой границы, что также подтверждает вывод статистической теории. Предложены методы определения коэффициентов молекулярной диффузии из спектральных данных и электродиффузионного исследования турбулентного массопереноса в замкнутой ячейке с механической мешалкой путем проведения поляризационных измерений с помощью неподвижной электродной системы диск - кольцо.

Литература

1. Б.М. Графов, С.А. Мартемьянов, Л.Н. Некрасов “Турбулентный диффузионныйслой в электрохимических системах”. М.: Наука. 1990.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского Фонда Фундаментальных Исследований (
Проекты РФФИ № 96-03-32168а и № 99-03-32086).

КАТИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[4,8]АРЕНОВ

Немилова М.Ю, Шведене Н.В., Гулина Н.Ю.,
Шокова Э.А., Ковалев В.В

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Макроциклические соединения – каликсарены в последнее десятилетие используют как нейтральные переносчики в мембранах ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения некоторых щелочных катионов и органических аминов. Связывание катионов осуществляется в результате ион-дипольных взаимодействий с электронодонорными атомами «нижнего обода» и определяется размером гидрофобной полости каликсарена. Использование адамантильных заместителей в «верхнем ободе» каликсарена увеличивает гидрофобность молекулы, а также способствует формированию «глубокой» внутримолекулярной полости.

Поливинилхлоридную пластифицированную мембрану готовили растворением каликсарена, поливинилхлорида, тетрафенилбората натрия, пластификатора - орто-нитрофенилоктилового эфира в свежеперегнанном тетрагидрофуране с последующим испарением при стоянии на воздухе в течение 12 часов.

Полимерная мембрана ИСЭ на основе каликс[4]арена с трет.-бутильным заместителем в растворах хлорида натрия дает отклик с наклоном (53±4) мВ/дек, а при использовании адамантильного каликс[4]арена – только (44±5) мВ/дек. Электрод селективен в присутствии других щелочных катионов и аммония.

Если использовать в качестве мембранно-активного компонента адамантилзамещенный каликсарен с восемью бензольными звеньями, то электрод проявляет потенциометрический отклик к Cs^+ в широком диапазоне pH (3 – 11); крутизна электродной функции составляет (48±5) мВ/дек. При этом ионы натрия не влияют на результаты определения.

В растворах органических катионов– протонированных аминов: катехоламина - добутамина и некоторых эфиров аминокислот. мембрана на основе каликс[8]арена показывает отклик, близкий к теоретическому. Потенциал электрода постоянен в интервале pH от 1 до 7,5. Полученные ИСЭ селективны к органическим катионам в присутствии щелочных и щелочно-земельных катионов.

РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНЫХ ПИКОВ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ ФОРМУЛ

Немов В.А.

Дальневосточный госмедуниверситет, Хабаровск, Россия

Оптимизация условий анализа или контроля тяжёлых металлов методами инверсионной вольтамперометрии (ИВ) при решении производственных или экологических задач успешно проводится на основе теоретических подходов. Стадия анодного или катодного растворения описывается сложными интегральными уравнениями или параметрическими интегралами, для вычисления которых необходима компьютерная обработка.

Простые интерполяционные формулы для вычисления с заданной погрешностью константы анодного тока, потенциала пика и ширины полупика предложены на основании теоретического анализа стадии электрорастворения определяемого вещества в методе потенциодинамической инверсионной вольтамперометрии с линейной развёрткой потенциала (ПДИВЛП). Оценены погрешности вычислений по этим формулам в зависимости от исследуемой области экспериментальных условий и предложены варианты формул для широких и узких интервалов изменения экспериментально-значимых параметров системы.

Показано, что существенное влияние на характеристики анодных пиков оказывает исходное соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм определяемого вещества перед стадией электрорастворения. Установлено, что в уравнении для тока анодного пика

$$\iota_n = A * 10^6 * z^2 * W * Q$$

значение коэффициента А, определённого по предлагаемым интерполяционным формулам применительно к одинаковым условиям эксперимента в области Е более отрицательных, чем $E_{1/2}$, отличается от соответствующего значения А, полученного Де Вризом и Ван Даленом – на 3%, Ро и Тони – на 36%, Карбаиновой – на 18%, а в области Е более положительных или равных $E_{1/2}$ коэффициент А отличается от значения, полученного Иголинским – на 8%.

В зависимости от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества ширина полупика обратимого анодного пика в ПДИВЛП,рассчитанная по интерполяционным формулам, изменяется от 72,5 / z мВ до18,75 / z мВ. Существенное влияние оказывает соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм вещества на потенциал анодного пика.

При потенциалах электролиза, соответствующих предельному катодному току, анодные пики смещаются в катодную область потенциалов относительно потенциала полуволны.

Отмечается достаточно хорошее совпадение результатов, полученных исходя из интерполяционных формул, с экспериментальными данными для кадмия, таллия и свинца.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧ МАССОПЕРЕНОСА В ТОНКОСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Немов В.А., Сапожников Ю.А.

Дальневосточный госмедуниверситет, Хабаровск, Россия

Развитие метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) происходит в значительной степени благодаря развитию его теории. В этой связи большой интерес представляет изучение зависимости скорости изменения концентрации исследуемого вещества на поверхности электрода от параметров, задаваемых условиями эксперимента, как в качественном, так и в количественном выражении. Знание концентрационных профилей позволяет эффективнее управлять процедурой метода ИВ. С другой стороны задача отыскания концентрационных профилей решается чисто математическими методами.

Исходя из диффузионного характера процессов в стадии растворения сформулирована и решена операционным методом соответствующая краевая задача. Решение задачи получено в аналитическом виде. Оно учитывает ограниченность диффузионного поля в электроде или растворе и содержит интеграл вероятности. Концентрационная зависимость была смоделирована на компьютере в виде трёхмерных графиков, позволивших наблюдать изменение концентрации от 9 экспериментально задаваемых параметров, выраженных в безразмерном виде.

Доведение полученного решения краевой задачи до числового выражения потребовало оптимизировать вычисление интеграла вероятности. Сравнительное изучение трёх методов его вычисления: метода Симпсона, метода Уэддля и метода аппроксимации многочленом $5^{\text{ой}}$ степени, использованного Де Вризом и Ван Даленом, Немовым и Назаровым, показало, что методы Симпсона и Уэддля, являясь более универсальными, “сходятся” значительно медленнее, чем метод аппроксимации. Однако метод аппроксимации многочленом $5^{\text{ой}}$ степени имеет предельную точность вычислений $1{,}5 * 10^{-7}$, а метод Уэддля позволяет увеличить точность вычислений при сравнительно небольших затратах машинного времени. Все три метода численного интегрирования реализованы на компьютере, и результаты обсуждаются в докладе.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНОГО СОСТАВА НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ПОДМОСКОВЬЯ МЕТОДОМ ИВА

Нестерина Е.М., Бебешко Г.И.

Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва

Содержание токсичных металлов является одним из основных показателей оценки качества воды. В ряде стран официально признан стандартным метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Он конкурентоспособен с атомной абсорбцией и масс-спектрометрией с индуктивносвязанной плазмой по нижнему пределу определения (10^{-8} - 10^{-11} М) и по невысоким экономическим показателям. В настоящее время налажен выпуск стандартизованного отечественного оборудования для ИВА, не уступающего по своим характеристикам мировым аналогам. Датчики к полярографам с различными индикаторными электродами для ИВА выпускает АОО «Инфатрон» (г.Москва), фирма «Аквилон» (г.Москва), НПО «Буревестник» (г. С.-Петербург), НТФ «Вольта (г. С.-Петербург), НПВП «ИВА» (г. Екатеринбург), НПО при Кубанском ГУ
(г. Краснодар) и др.

Для оценки качества вод Подмосковья по содержанию Cu, Pb, Cd, Zn использовали датчик ЕМ-04 (НТФ «Вольта») со стеклоуглеродным индикаторным электродом и полярограф ПУ-1. Проанализировано несколько сотен проб воды: снеговые, поверхностные, питьевые, подземные с минерализацией от 0,01 до 5 г/л. Содержание основных макрокомпонентов варьировалось в широких пределах и достигало следующих максимальных значений: Cl^- - 3500 мг/л, HCO_2^- - 3000 мг/л, SO_4^{2-} - 300 мг/л, SiO_2 и $Fe_{общ.}$ - 20 мг/л, Ca^{2+} - 400 мг/л, Mg^{2+} - 200 мг/л, Na^+ - 2000 мг/л, $Mn_{общ.}$ - 5 мг/л.

Концентрирование проб воды при определении низких содержаний усугубляло влияние матричного состава.

В связи с тем, что даже незначительные количества органических веществ влияют на состояние поверхности индикаторного электрода, для всех проб воды применяли предварительное разрушение органического вещества путем «мокрого сжигания» смесью кислот.

Не установлено мешающего влияния Na и Fe вплоть до 10^3 - 10^5 кратных избытков по отношению к определяемым элементам. В водах с повышенным содержанием SO_4^{2-} наблюдали изменение кинетики электродных процессов. Например, пик Cu раздваивался, уширялся, и процесс из квазиобратимого стремился к необратимому.

В этих случаях для определения концентрации рекомендовано использовать метод стандартной добавки совместно с методом

разбавления. При этом разбавленную пробу и пробу с добавкой выдерживали определенное время перед измерением.

При одновременном содержании SO_4^{2-} и Ca^{2+} до 300 - 400 мг/л каждого, а также при высоких содержаниях SiO_2 установлена пассивация поверхности электрода. Регенерацию поверхности проводили скачкообразным изменением потенциала электрохимической очистки.

В присутствии $Mn(IV)$ аналитические сигналы определяемых элементов уменьшались при повторных измерениях в одном и том же растворе, либо возникали так называемые «обратные пики» в области потенциалов электрорастворения Cu и Pb. Мешающее влияние $Mn(IV)$ объясняется сорбцией определяемых элементов на его гидратированных соединениях или образованием $Cl(II)$ при взаимодействии $Mn(IV)$ с Cl^- фонового электролита в приэлектродном слое. В ходе пробоподготовки $Mn(IV)$ восстанавливали до $Mn(II)$.

Уставлено, что в проанализированных водах содержание Cd в редких случаях превышало 0,0005 мг/л, содержание Cu и Pb колебалось от 0,0005 до 0,025 мг/л, цинка - от 0,010 до 2,2 мг/л.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ПОДМОСКОВЬЯ

Нестерина Е.М., Бебешко Г.И.

Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, г. Москва

Обеспечение воспроизводимого состояния поверхности ртутнопленочного электрода (РПЭ) остается самым важным моментом в ИВА. Немногочисленные исследования состояния поверхности не носят обобщающего характера. В настоящее время нет единой точки зрения относительно механизма образования и и составе пленки на поверхности электорода при работе с растворами, содержащими $Hg(II)$, а также не установлен механизм переноса заряда в таких пленках.

В связи с тем, что прогнозировать состояние поверхности РПЭ по тем или иным ее параметрам пока не представляется возможным, подбирают условия регенерации поверхности конкретного электрода и в конкретном фоновом электролите. Регенерация заключается в механической или электрохимической очистке или их сочетании. Показателем регенерации служит воспроизводимость аналитических сигналов определяемых элементов при повторных измерениях.

Рассмотрены условия регенерации поверхности электрода при определении Cu, Pb, Cd и Zn методом ИВА в водах Подмосковья разнообразного состава. В качестве датчика использовали модуль «ЕМ-04»

(«Вольта», С.-Петербург) со стеклоуглеродным дисковым электродом, в качестве фонового электролита - раствор 0,3 М по KCl, и 0,01 М по HCl и $5\cdot10^{-6}$ по $Hg(II)$ с $pH2$. Опробована электрохимическая и механическая очистки. Правильность выбора способа очистки в анализируемых пробах контролировали по воспроизводимости аналитических сигналов стандартных растворов. Электрохимическая очистка возможна при наложении на электрод потенциалов $E_{оч}$, примерно равных или больших, чем потенциал электроокисления ртути E_{Hg}. $E_{оч}$ может поддерживаться постоянным или изменяться во времени постепенно или импульсно. Показано, что $E_{оч}=0{,}4B$ более предпочтителен, чем $E_{Hg}\le E_{оч}<0{,}4B$, при прочих равных условиях (время очистки = времени электролиза). Достигается более низкий предел определения Cu в результате меньшей толщины пленки на электроде, при этом предел определения Pb и Cd не изменяется. Отмечено, что с уменьшением температуры анализируемых растворов оптимальное значение потенциала очистки уменьшается, так как при $t=22\div30^{\circ}C$ он составлял 0,42-0,39, а при $t=14\div15^{\circ}C$ всего 0,25-0,30 В.

В некоторых случаях наблюдали резкое уменьшение аналитических сигналов определяемых элементов при повторных измерениях в растворах, содержащих повышенное количество сульфатов и силикатов кальция, что объясняли пассивацией поверхности электрода в результате ее экранирования малорастворимыми токонепроводящими агрегатами типа $Ca_x(SO_4)_y\cdot nH_2O$, $Ca_x(SiO_2)_y\cdot nH_2O$. В этих случаях применяли скачкообразное изменение $E_{оч}$ от 0,4 до 1 В и обратно до 0,4 В.

При определении меди $(E_{эл}=0{,}95B)$ в пробах с повышенным содержанием марганца наблюдали появление, так называемых, «обратных пиков» в области электроокисления Cu и Pb. Появление таких пиков, по всей видимости, связано с образованием в приэлектродном слое хлора при взаимодействии $Mn(IV)$ с Cl^- фонового электролита. Величина катодного пика увеличивалась при повторном измерении в одном и том же растворе. Состояние поверхности необратимо изменялось. В этих случаях применяли механическую полировку электрода алмазным порошком с диаметром зерен 0,01 -0,05 мкм, промывку водой и спиртом в сочетании с «электрохимической тренировкой» поверхности. «Тренировка» включала в себя многократное повторение стадий электролиза при потенциала -1,45 В, развертки потенциала от -1,45 до +0,12В и электрохимической очистки при потенциале 0,4 В. В этих случаях воспроизводимость определения элементов была удовлетворительной. Правильность определения контролировали по добавкам стандартных растворов, которые проводили по ходу анализа.

ФЕРМЕНТНЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ТИОХОЛИНА

Никольская Е.Б.

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И.М. Сеченова РАН, 194223, С-Петербург, пр. М.Тореза, 44, факс (812)-552-30-12

Метод основан на отличии скоростей холинэстеразного гидролиза тиохолинового субстрата, определенных с помощью потенциометрического титрования с pH-метрическим электродом и прямым потенциометрированием расхода субстрата с субстратным электродом. В результате ферментативного гидролиза сложных тиохолиновых эфиров получается кислота и тиохолиновый спирт (ТХ). При потенциометрическом титровании с pH-метрическим электродом при заданном постоянном значении pH титрант (щелочь) расходуется на нейтрализацию ионов водорода, образующихся при диссоциации продукта реакции - кислоты и SH-группы ТХ. С субстратным электродом определяется изменение концентрации субстрата за время проведения реакции, численно равное концентрации образовавшегося за это время продукта холинэстеразного гидролиза ТХ или кислоты. Константа диссоциации K_{TX} может быть рассчитана по уравнению: $pK_{TX} = pH + \lg\frac{[SH]недис}{[SH]дис}$.

[SH]дис определяется разностью между данными потенциомерического и данными прямого потенциометрирования , а *[SH]недис* - разностью между данными прямого потенциометрирования и *[SH]дис*

Были проведены серии опытов в диапазоне pH 6,0-8,6, в которых для получения ТХ использовали разные тиохолиновые эфиры (ацетилтиохолин, пропионилтиохолин, бутирилтиохолин) в концентрациях 0,1-1,0 мМ, и вычислены значения pK_{TX} и $K_{TX.}$ Среднее значение pK_{TX}, вычисленное при pH 7,0 - 8,6, составило 7,70 ± 0,016; K_{TX} - (2,0 ± 0,1)10^{-8} М. При pH 6,0 и 6,5 необходимо учитывать неполную диссоциацию уксусной, пропионовой и масляной кислот. Полученные значения pK_{TX} согласуются с литературными данными.

Указанным способом при соответствующих значениях pH могут быть определены и рассчитаны *pK* не только для тиохолина, но и для другого продукта гидролиза - уксусной, пропионовой, масляной и бензойной кислот. Однако практически метод существенен для определения констант диссоциации тиоспиртов, которые легко окисляются кислородом воздуха, что значительно затрудняет применение других методов для этих целей. Кроме того, на основании полученных результатов были рассчитаны поправочные коэффициенты для определения скоростей холинэстеразного гидролиза тиохолиновых эфиров классическим методом потенциометрического титрования при постоянном значении pH.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ СЕРЕБРО (ПАЛЛАДИЙ, ЗОЛОТО) – ТРИИОДИД КАЛИЯ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРИИОДИДА В КАЧЕСТВЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРАНТА

Новохатько О.В., Шевченко Ю.И., Супрунович В.И.

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск. Украина

Используя электротитрометрические методы и вольтамперометрию, изучено влияние серебра, палладия и золота на иодид-иодатное равновесие при постоянной кислотности раствора pH 4-5.

Ag(I), Pd(II) и Au(III) образуют малорастворимые осадки с иодид- и иодат-ионами. Эти металло-ионы способны сдвигать равновесие в сторону образования малорастворимых соединений. В связи с чем элементарный йод взаимодействует с серебром (палладием, золотом) с выделением сосответствующих иодидов и иодатов. Реакции проходят в строго стехеометрических соотношениях. Поэтому при титровании, например, серебра раствором KJ_3+KJ проходят реакции:

$$n\ Ag^+ + n\ J^- = n\ AgJ\downarrow \text{ и}$$

$$9Ag^+ + 3J^- + 3H_2O + 6Ac^- = 8AgJ + AgJO_3 + 6HAc$$

Доказано, что в слабокислых ацетатных средах в случае взаимодействия JO_3^- -ионов раствором трийодида в редокс-процессах участвуют только свободные иодид-ионы, а KJ_3 накапливается в растворе. При наличии в гетерогенной системе KJ_3, J_2 и AgJ с азотнокислым серебром первым реагирует свободный йод. В условиях дефицита Ag^+ -ионов в результате реакции образуются AgJ и свободные JO_3^- -ионы. Второй проходит реакция осаждения с выделением $AgJO_3$. Последним с серебром взаимодействует KJ_3, который десорбируется с поверхности AgJ. В точке эквивалентности в этом случае исчезает коричневая окраска раствора и осадок из “кофейного” переходит в белый.

Записаны амперединамические кривые титрований. Получена информация о скоростях прохождения этих процессов.

Оттитрованы различные количества серебра (0,54-2,16 мг) с визуальной фиксацией точки эквивалентности. В момент появления избыточной капли титранта (KJ_3 и KJ) раствор приобретает светлокоричневый цвет за счет KJ_3 и вследствие выделения J_2, как результата прохождения реакции:

$$\downarrow AgJO_3 + 6J^- + 6H^+ = AgJ\downarrow + 3J_2 + 3H_2O.$$

Коэффициент “усиления” в зависимости от сосотношений $[J^-]:[J_2]$ в титруещем растворе составляет от 2 до 10 (при n=2 и 18). Определению серебра не мешают цинк, никель, медь, железо, алюминий (10-кр. избытки) и многие другие металлы. Амперометрическое титрование Ag(I), Pd(II) и Au(III) увеличивает чувствительность определений на один, полтора порядка.

Для расчетов результатов анализа предварительно определяли титр трийодида по серебру. Данные титрований стандартных растворов серебра одновременно использовали и для определений “n” (n=[J]:[J_2]) в растворах трийодида калия, приготовленных из фиксаналов.

Разработаны методики определения серебра в припоях и сплавах. Время проведения анализа 10-12 минут. Относительное стандартное отклонение менее 0,01.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ В ИНВЕРСИОННОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М.*, Сладков В.Е., Ануров В.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

Водорастворимые комплексообразующие полимеры, такие как полиэтиленимин (ПЭИ), (полиэтиленимин)метилтиомочевина (ПЭИМТ), поли-N-винилпирролидон (ПВП), (поли-N-винилпирролидон)метилтиомочевина (ПВПМТ), успешно применяются в эффективном методе разделения и концентрирования ионов металлов - методе удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации. Получаемые в данном случае концентраты представляют собой водные растворы соответствующих полимеров и их комплексов с ионами металлов, что позволяет использовать для их анализа метод анодной инверсионной вольтамперометрии. На примере систем Hg(II)-ПЭИ, Ag(I)-ПЭИ, Cu(II)-ПЭИ, Zn(II)-ПЭИ, Pb(II)-ПЭИ, Pb(II)-ПЭИМТ, Pb(II)-ПВП, Pb(II)-ПВПМТ, Cd(II)-ПЭИ и Cd(II)-ПЭИМТ изучены особенности протекания электродных процессов на электродах из углеродных материалов методами циклической и инверсионной вольтамперометрии. Найдено, что природа токов электроокисления и обратимость процессов разряда-ионизации не претерпевают значительных изменений при концентрациях полимера 1-2%. Разработаны вольтамперометрические способы определения ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ag(I) и Hg(II) с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-6}$ моль/л в присутствии водорастворимых комплексообразующих полимеров, включая определение ионов тяжелых металлов в полимерных концентратах непосредственно после стадии мембранного концентрирования. На основании изучения условий формирования электроконцентратов на поверхности пастового электрода в бинарной системе Ag(I)-Cu(II) в присутствии ПЭИ, в бинарной системе Cu(II)-Pb(II) в присутствии ПВП, в тройной системе Cu(II)-Cd(II)-Zn(II) в присутствии ПЭИ и в тройной системе Cu(II)-Pb(II)-Cd(II) в присутствии ПЭИ и ПЭИМТ показано, что применение водорастворимых комплексообразующих полимеров позволяет уменьшить межметаллические взаимодействия компонентов систем на поверхности твердого электрода, в результате чего увеличивается селективность инверсионного

вольтамперометрического анализа, например, становится возможным определение серебра(I) в присутствии 1000-кратных, свинца(II) - 100-200-кратных и кадмия(II) - 10-50-кратных количеств меди(II). Проведена сравнительная оценка констант равновесия реакций комплексообразования ионов тяжелых металлов с ПЭИ. Установлено, что устойчивость указанных комплексных соединений падает в ряду: Hg(II)>Cu(II)>Ag(I)>Cd(II)>Pb(II) (1). Эта информация может быть использована для повышения селективности как стадии мембранного концентрирования, так и стадии последующего вольтамперометрического анализа. Так, чем меньше величина pH, тем меньшее количество ионов в ряду 1 (справа налево) концентрируется с ПЭИ. Путем варьирования величины pH можно существенно увеличить и избирательность инверсионного определения ионов металлов: каждый последующий ион в ряду 1 можно определять в присутствии значительно большего избытка предыдущего иона, чем в отсутствие ПЭИ.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С УНИТИОЛОМ В ВЭЖХ

Осипова Е.А., Шаповалова Е.Н., Офицерова М.Н., Подлесных С.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографиия (ВЭЖХ) все чаще используют для контроля содержания органических и неорганических токсикантов, в том числе ионов тяжелых металлов, в различных природных объектах. Разделение ионов металлов обычно проводят в виде хелатных комплексов методами обращённо-фазовой и ион-парной ВЭЖХ. Одним из перспективных лигандов является óнитиол, образующий со многими металлами устойчивые и кинетически лабильные комплексы и отвечающий всем требованиям к хелатообразующим реагентам в ВЭЖХ. Для детектирования комплексов металлов в ВЭЖХ, как правило, применяют спектрофотометрические детекторы Способность унитиола к электрохимическому окислению использована для разработки косвенного амперометрического варианта детектирования Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Co(II) и Ni(II) в виде комплексов с унитиолом в статических условиях и в обращенно-фазовой ион-парной ВЭЖХ. Исследованы факторы, влияющие на хроматографическое разделение и амперометрическое детектирование комплексов металлов с унитиолом. В качестве неподвижной фазы использовали гидрофобный силикагель - Сепарон C_{18}. Установлен оптимальный состав подвижной фазы для хроматографического разделения комплексов металлов с унитиолом: ацетонитрил (35% по объему)+ацетатный буферный раствор с pH~6,0 (65% по объему), $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л ион-парного реагента - бромида тетрабутиламмония и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л унитиола. Проведено сравнение двух конструкций проточных электрохимических ячеек (тонкослойной ячейки и

ячейки типа «стенка-сопло») и трёх электродных материалов (платина, графит, стеклоуглерод). Максимальная чувствительность достигнута при использовании амперометрического детектора с проточной ячейкой типа «стенка-сопло» с индикаторным графитовым электродом. Пределы обнаружения для Hg(ll), Pb(ll), Cd(ll) составляют 0,9, 0,3 и 0,1 мкг/мл соответственно. Проведено хроматографическое определение содержания тяжелых металлов в образце сточной воды с использованием амперометрического детектора. Предлагаемый способ определения экспрессен (время анализа составляет от 5 до 15 минут) и прост, так как в данном случае исключается стадия предварительного экстракционного выделения комплексов металлов.

ИНВЕРСИОННОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПАВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Петров С.И., Иванова Ж.В.

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
117917, Москва, Ленинский проспект, 65

Ионы тяжелых металлов (Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, и др.) являются суперэкотоксикантами, влияющими на биохимические процессы в клетке и вызывающими мутагенный и канцерогенный эффекты. Их экологический контроль на уровне ПДК требует разработки простых экспрессных методов анализа объектов окружающей среды, в первую очередь природных и сточных вод. При этом использование методов вольтамперометрии осложнено наличием в анализируемых пробах природных поверхностно-активных веществ или флокулянтов, используемых при водоочистке.

Показано, что в присутствии ПАВ применение методов переменнотоковой полярографии на РКЭ при определении меди, свинца, кадмия и цинка осложнено процессами сорбции и десорбции ПАВ, что приводит к сильному ослаблению аналитического сигнала и появлению дополнительных пиков на вольтамперной кривой. Более предпочтительным в этом случае является инверсионное ВА-определение Cu, Pb, и Cd на фоне 0,2М HCl с использованием РГЭ. Режим переменного тока ИВА и 1М раствора LiCl в качестве фонового электролита позволяет проводить многоэлементный анализ поверхностных вод без их специальной пробоподготовки. Разработанные методики оказались эффективными при аналитическом контроле ионов меди, свинца, кадмия и цинка при очистке вод с помощью коагуляции и флокуляции. Более подробные исследования по изучению электрохимического поведения ионов меди, свинца, кадмия и цинка на РГЭ в методе ИВА ПТ, показали, во-первых, что инверсионные сигналы указанных ионов зависят от концентрации фонового электролита, проходя через максимум. Наибольшее влияние концентрации фона имеет место при малых концентрациях, что необходимо учитывать при выборе

условий аналитического определения указанных ионов. Во-вторых, влияние ПАВ (катионитного флокулянта КФ-91) на инверсионные сигналы меди, свинца, кадмия и цинка ещё в большей степени зависит от природы фонового электролита. В ряду 2М NaCl > 1М LiCl << 0,5М HCl это влияние проявляется для 2М NaCl при более низких концентрациях КФ-91, чем на фоне 1М LiCl, при этом инверсионные сигналы, как правило, с ростом концентрации КФ-91 уменьшаются. В широком интервале концентраций КФ-91 вид функции $H = f(c_{КФ-91})$ для разных по природе ионов металлов различается. Имеет место, вероятно, сорбция ПАВ на поверхности электрода, изменение строения двойного слоя у поверхности индикаторного электрода и, как следствие, - затрудненная диффузия ионов. По достижении поверхностно-активным веществом критической концентрации мицелообразования зависимость $H = f(c_{КФ-91})$ стремится к «насыщению» - минимуму $H_{пика}$.

Совсем другая зависимость наблюдается на фоне 0,5М HCl. В этом случае инверсионный сигнал от меди, свинца и кадмия растет с увеличением концентрации КФ-91, достигает максимума и затем падает, что может быть объяснено увеличением обратимости электрохимического процесса за счет изменения Ψ_1- потенциала электрода при адсорбции полиэлектролита. Следует заметить, что в области небольших концентраций КФ-91 (на уровне ПДК) влияние ПАВ на инверсионные сигналы невелико, что позволило нам разработать методику определения меди, свинца, кадмия и цинка в присутствии КФ-91. Однако, в общем случае, влияние КФ-91 на инверсионные сигналы требует при количественных определениях применения способа добавок. Кривая вида $\Delta H = f(c_{КФ-91})$ аналогична изотерме сорбции Лангмюра. Наибольшая чувствительность аналитической функции наблюдается в области концентраций, меньших чем значение ПДК. Минимально определяемая концентрация, согласно этим данным, составляет 0,1 мг/л (при 10%-ой погрешности изменения сигнала пика тока).

Литература

1. Петров С.И., Кухникова Л.В., Иванова Ж.В. Вольтамперометрическое определение меди, свинца, кадмия и цинка в присутствии поверхностно-активных веществ. Зав. лаб., Том 64, №6, 1998, с. 6-8.
2. Петров С.И., Кухникова Л.В., Иванова Ж.В. Многоэлементный анализ поверхностных вод методом инверсионной переменнотоковой вольтамперометрии. Зав. лаб., Том 64, №9, 1998, с. 13-16.
3. Петров С.И., Кухникова Л.В., Мухина Е.А., Милютина И.А. Аналитический контроль ионов металлов при очистке вод с помощью коагуляции и флокуляции. Зав. лаб. Диагностика материалов. Том 65, №3, 1999г.
4. Петров С.И., Иванова Ж.В. Аналитический контроль водоочистки: инверсионное вольтамперометрическое переменнотоковое определение флокулянта КФ-91. Зав. лаб., Том 65, №9, 1999.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Петрухин О.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125190 Москва, Миусская пл. 9, Россия

Строение границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) предполагает существование более или менее структурированного плотного слоя на поверхности раздела и двух диффузионных фаз. Соответственно потенциал на ГРДНРЭ формируется благодаря распределению заряженных ионов, диффузионного и сорбционного потенциалов. Вклад того или иного потенциала определяется природой потенциалопределяющих частиц, гидрофобностью ионофоров, растворителем и составоммембранной фазы.При определенных условиях ГРДНРЭ ведет себя как идеально поляризованная поверхность. Рабочий интервал потенциалов и емкость двойного электрического слоя определяются природой и концентрацией фоновых электролитов. Потенциалы переноса определяемых потенциалопределяющих ионов обсуждаются в рамках трех моделей. Потенциалы переноса неорганических ионов, например ионов, Li^+-Rb^+, F^--I^-, интерпретируются как энергия пересольватации ионов и определяются прежде всего энергией гидратациии коррелируют с кристаллографическим радиусом иона. Потенциалы переноса органических ионов зависят от гидрофильно-липофильного баланса соединения, то есть гидрофобности и гидрофильности соответствующих фрагментов. Энергия индуцированного переноса, рассчитанная из экспериментально определенных потенциалов переноса, не поддается однозначной интерпретации. Существующие модельные подходы акцентируют внимание на на той или иной стадии термодинамического цикла. Классическая модель предполагает распределение катиона металла в мембранную фазу с последующим образованием комплекса с ионофором, более поздняя - распределение ионофора, образование комплекса в водной фазе и распределение в мембранную фазу. В рамках современного подхода предполается, что обе модели описывают крайнии ситуации и реальность того или иного механизма определяется прежде всего энергией гидратации катиона металла и гидрофобностью ионофора. Возможен также вариант адсорции комплекса на поверхности раздела и соответствующее образование межфазного потенциала. Перенос простых ионов не вызывает кинетических ограничений, в то время как при индуцированном переносе катиона металла медленная кинетика образования и диссоциации комплексов ограничивает выбор ионофоров. В аналитической химии перенос ионов через ГРДНРЭ используется в вольтамперометрии и амперометрии и ионометрии с ионселективными электродами (ИСЭ) и ионселективными полевыми транзисторами (ИСПТ), а также для создания каналов в микроэлектромеханике.

Наиболее разработанной областью аналитического использования ГРДНРЭ является потенциометрия с ИСЭ. В жидкостных и пластифицированных электродах используют соединения различных классов: хелаты металлов, ионные ассоциаты, образованные определяемыми анионными комплексами металлов, и ионные ассоциаты, образованные заряженными определяемыми частицами и гидрофобными противоионами, и нейтральные ионофоры. Пределы обнаружения метода определяются энергией переноса, прежде всего потенциалами распределения и константами взаимодействия в мембранной фазе. Возможности определения органических соединений, в том числе биологически активных азотсодержащих соединений могут быть значительно улучшены благодаря модификации мембранной фазы. Особенность использования нейтральных ионофоров состоит в том, что устойчивость комплекса определяемого металла с ионофором должна укладываться в определенный интервал значений, выше которого заряженный комплекс металла начинает играть роль катионобменного ионофора, а ниже - не формируется устойчивого значения потенциала. Нижний предел обнаружения ИСЭ определяется энергией переноса, прежде всего устойчивостью комплексов, селективность же определяется отношением энергий переноса комплексов определяемого и мешающего катиона металла. Однако коэффициенты селективности описывают реальную ситуацию только в том случае, если реализуется нерстовская функция как для определяемого, так и для мешающего ионов. В последнее время работами Претча с коллегами показано , что селективность и пределы обнаружения ИСЭ с мембранами содержащими нейтральные ионофоры, могут быть существенно улучшены при введении во внутренний раствор сравнения ИСЭ комплексообразующих соединений. В этом случае меняется направление трансмембранного потока и на эти характеристики не влияет распределения потенциалопределяющих комплексов в диффузионный слой со стороны водной фазы. Введение больших количеств липофильных добавок сдвигает реакции образования заряженных комплексов целевого и мешающих металлов, что можно также использовать для оптимизации чувствительности и селективности ИСЭ. При молекулярном моделировании ионофоров необходимо учитывать реальные механизмы образования мембранных потенцилов.

Аналитические свойства ИСПТ определяются иончувствительной мембраной и как следствие аналитические характеристики монофункциональных ИСПТ совпадают с характристиками соответствующих ИСЭ. В тоже время для бифункционального ИСПТ наблюдается снижение селективности и повышение предела обнаружения и следовательно изготовление полифункциональных ИСПТ будет требовать ионофоров с гораздо более высокой селективностью по сравнению с ионофорами для монофункциональных ИСПТ Описан полифункциональный ИСПТ-сенсоры с 9 чувствительными затворами. В настоящее время в электроаналитике имеются примеры реализации концепции “интегрированных микроаналитических систем (Totall Chemical

Analysis System)"; целью работ в этой области является создание портативных аналитических микроприборов, в которых размеры всех компонентов прибора соответствуют размерам ИСПТ и для изготовления которых используется планарная технология.

Вольтамперометрия и амперометрия на ГРДНРЭ позволяет определять электрохимически неактивные металлы, например ионы щелочных и щелочноземельных элементов, органические соединения. Пределы обнаружения зависят от потенциалов переноса и его положения на шкале равбочих потенциалов. Возможность проводить амперометрический анализ при фиксированных значениях потенциалов дает дополнительный выигрыш в селективности анализа по сравнению с вольтамперометрическим. Высокое сопротивление органической мембранной фазы приводит к необходимости использовать 4-х-электродные ячейки. Методы можно использовать как в периодическом так и в проточном анализе.

Классические электрохимические сенсоры, основанные на реакциях на ГРДНРЭ, прежде всего ИСЭ, хорошо известны и широко используются, например, в США ежегодно проводится около 200 миллионов клинических анализов на калий с валиномициновым ИСЭ. В тоже время электроаналитические методы, основанные на переносе потенциалобразующих ионов между двумя растворами электролитов, продолжают развиваться, что приводит к расширению возможностей этих методов и к появлению проблем. решение которых зависит от развития фундаментальных областей знания.

Работа поддерживается РФФИ
(грант № 97-03-33359а)

О ВВЕДЕНИИ В ДЕЙСТВИЕ ГОСТ Р НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Пикула Н.П., Слепченко Г.Б.

Томский политехнический университет, г.Томск
634034, г.Томск, пр.Ленина, 30, тел./факс (382-2) 415-860 ;
E-mail: TPU@TPU.EDU.RU

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) как один из высокочувствительных электрохимических методов количественного химического анализа в настоящее время широко внедряется и используется в практике испытательных и аналитических лабораторий для целей контроля качества продуктов питания, продовольственного сырья, товаров народного потребления, экологических объектов. Широкому распространению метода способствует как наличие аттестованных методик КХА, так и создание средств измерений с внесением их в Госреестр Средств измерений. Это позволило Томскому политехническому университету в лице аккредитованной научно-исследовательской

лаборатории микропримесей, являющейся одной из ведущих Российских школ по методу инверсионной вольтамперометрии выступить инициатором в проведении работ по стандартизации вольтамперометрических методик анализа на высшем государственном уровне в качестве ГОСТ Р. Инициативу поддержали гг.Екатеринбург и Краснодар. Длившаяся более двух лет работа завершилась созданием ГОСТ Р 51301-99 «Пищевые продукты и продовольственное сырье. Методы инверсионно-вольтамперометрического анализа на содержание токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка)», который вводится в действие на территории России Постановлением Госстандарта №230-СТ от 02 августа 1999 г.

До настоящего времени в качестве ГОСТ было стандартизировано только несколько методик полярографического метода с использованием ртутного капающего электрода, поэтому по технике безопасности метод применялся только в единичных лабораториях. Введение в действие экологически безопасного, высокочувствительного, экспрессного и компьютеризированного инверсионно-вольтамперометрического метода позволит существенно снизить время и затраты на проведение анализа различных объектов.

В настоящее время завершаются работы по созданию ГОСТ Р по анализу алкогольных и безалкогольных напитков, питьевых и минеральных вод на содержание ртути и мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОДОМ РЕДОКСМЕТРИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ (АКТИВНЫЙ ХЛОР, ОЗОН, ПЕРОКСИД ВОДОРОДА, МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД)

Писаревский А.М., Полозова И.П., Каверин А.В., Львова Т.И.

С.-Петербургский государственный университет, химический факультет.

Широко используются методики анализа, которые базируются на определении молекулярного иода, выделяющегося под действием окислителей из растворов иодида калия. В связи с этим большое внимание следует уделять гомогенным свойствам растворов редокс-системы иод-иодид и особенностям гетерогенных реакций на границе индикаторный электрод-раствор.

Исследования показали, что растворы системы иод-иодид модифицируют электрохимические параметры контактирующих с ними платиновых электродов. В результате электроды приобретают ярко выраженную селективность к компонентам редокс-системы иод-иодид по сравнению с компонентами других систем. Установлено, что основа селективности - резкое уменьшение(на два и более порядков) токов обмена

модифицированных электродов в растворах редокс-систем $Fe^{3+,2+}$, $Ce^{4+,3+}$, O_2/H_2O и др., в то время как скорость электронного обмена с компонентами системы $J^{0,\ 1-}$ практически не меняется. Количественно эту селективность можно охарактеризовать коэффициентами селективности, которые достигают величин 10^{-4} и сопоставимы с соответствующими значениями для ионоселективных электродов.

Экспериментально многократно подтверждено, что без защиты растворов от кислорода воздуха в «чистых» растворах системы J_3^-/J^- при pH 2.0-4.5 и концентрации KI на уровне 10^{-2} М Нернстовская зависимость наблюдается вплоть до концентраций иода ~10^{-6} М, нижний предел чувствительности ~$3\cdot10^{-7}$ М. Установлено, что нарушения обратимости в области малых концентраций иода в значительной мере кажущиеся, они связаны с наличием в растворах «примесного» иода.

В аналитических определениях окислителей наибольшей простоты и точности удалось достигнуть за счет сочетания прямой потенциометрии с кулонометрическим введением стандартной добавки иода. При генерировании стандартной добавки иода катодное и анодное пространство не разделялись, использовался катод малой площади.

Накопленные экспериментальные данные позволили сравнить особенности потенциометрических определений активного хлора, озона, пероксида водорода(отдельно и совместно с озоном), молекулярного кислорода. Во всех случаях при выборе оптимальных условий анализа требуется подбор величин pH и стандартной добавки, концентрации иодида. В связи с замедленностью гомогенных взаимодействий H_2O_2 и O_2 с J^- применялись катализаторы.

ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ В АМИНОКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

Пискунова М.С., Сергеев Г.М.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Для анализа различных технологических сред, включая органические растворители, а также контроля загрязнений окружающей среды необходимы чувствительные и экспрессные методы определения низких содержаний примесей кислот или оснований. В данной работе впервые обобщаются результаты систематических исследований по использованию в потоковой титриметрии с кондуктометрическим детектированием протолитических реакций цвиттер-ионных форм аминокислот как высокочувствительных реагентов.

Приведенные данные свидетельствуют о ранее неизвестных возможностях проточно-инжекционного определения в водных и неводных средах микрограммовых количеств неорганических и органических протолитов, характеризующихся весьма слабой протонодонорной

(pK_a=10 – 12) или протоноакцепторной ($pK_в$=8 – 10) функциями. Выполнен расчет констант равновесия соответствующих реакций. Применяли способ обратного титрования в потоке реагента (10^{-6} – 10^{-4}М) с помощью серий стандартных растворов и метода добавок (объем анализируемой аликвоты 100-200 мкл). Относительная погрешность определений 10^{-5}- 10^{-3} масс.% протолитов не превышает 20%.

Метод проточно-инжекционной кондуктометрии в аминокислотных средах позволяет решать следующие аналитические задачи.

1. Автоматизированный экспресс-анализ водных растворов (10^{-6} – 10^{-4}М) неорганических и органических кислот или оснований (Δ pK≥1,5).
2. Контроль содержания диссоциированных форм лимитируемых карбоновых кислот в спиртах, эфирах и кетонах квалификации х.ч. и ч.д.а.
3. Анализ спиртов и кетонов на содержание примесей свободных оснований (в пересчете на NaOH или NH_3).
4. Контроль (≥ 10^{-4} масс.%) антиоксидантов (фенола, его производных или гидрохинона) в диизопропиловом эфире, тетрагидрофуране и др.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ И МЫШЬЯКА В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ПИЩЕВЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Пичугина В.М., Земан Л.П., Слепченко Г.Б., Пикула Н.П.

Томский политехнический университет, г.Томск

Задача по определению ртути и мышьяка является актуальной из-за поиска простых, надежных и чувствительных методов анализа. В последнее время для определения ртути и мышьяка в объектах окружающей среды, пищевых и других продуктах находит применение метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) благодаря наличию значительного количества автоматизированных, компьютеризированных вольтамперометрических анализаторов, внесенных в Реестр средств измерений, различных фирм-производителей. В Томском политехническом университете в проблемной лаборатории микропримесей разработаны и метрологически аттестованы методики определения ртути и мышьяка в водах природных, очищенных сточных, питьевых, минеральных, в напитках алкогольных и безалкогольных, в молоке и кисломолочных продуктах, рыбе, косметических препаратах и игрушках методом ИВ. Проводятся исследования по разработке методики определения ртути и мышьяка в овощах и фруктах.

Методики применяются в более, чем 150 испытательных аналитических лабораториях органов Госстандарта, санэпиднадзора, ветеринарии и др.

При серийном анализе часто при определении ртути оказывают свое отрицательное влияние ПАВы, находящиеся в бидистиллированной воде, а также, если недостаточно полно проведено ультрафиолетовое разложение

органической матрицы (остаточный ток увеличивается, пик ртути исчезает). Поэтому авторы рекомендуют использовать для определения ртути обессоленную воду (тридистиллят) специальной перегонки, а в случае неполного разложения органической матрицы - с добавлением катализатора TiO_2 увеличение времени ультрафиолетового разложения органической матрицы.

Далее раствор после УФ-разложения органической матрицы фильтруют, добавляют микроколичества ионов As(3+) и проводят ИВ-измерения с использованием золотографитового электрода. Методики позволяют контролировать содержание ртути при концентрациях, составляющих от 0,5 до 10 ПДК различных продуктов, включая воду питьевую и природную для рыбо-хозяйственных целей.

Довольно часто отрицательное влияние на определение мышьяка оказывает большое содержание меди в анализируемых объектах, поэтому авторы предлагают устранять влияние меди маскировкой её в прочный комплекс с Трилоном Б при pH раствора ≥ 4.

Аттестация методик анализа проводится с учетом требований ГОСТ Р 8.563-96; метрологическая экспертиза методик проводится в Уральском НИИ Метрологии. В настоящее время, согласно плану Госстандарта России проводится работа по созданию ГОСТ Р по ИВ-определению ртути и мышьяка в напитках алкогольных и безалкогольных, водах питьевых и минеральных.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ФЛОТАЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Плаксиенко И.Л., Ильченко Н.В., Супрунович В.И.

Украинский государственный химико-технологический университет, г.Днепропетровск, Украина

Электрохимические методы анализа и контроля уже давно используются в различных областях науки, а также во многих отраслях промышленности и в сельском хозяйстве. Благодаря высокой чувствительности, селективности, быстроте проведения анализа и удобству записи результатов эти методы приобрели особенно большое значение в последнее время, когда остро встала проблема контроля окружающей среды.

Тяжелые металлы высокотоксичны, так как обладают кумулятивным терапевтическим эффектом, высоким коэффициентом накопления в организме, поэтому соблюдение ПДК в производственных и бытовых условиях подлежит строгому контролю. Но определение содержания тяжелых металлов на уровне ПДК методом вольтамперометрического титрования невозможно, так как чувствительность вольтамперометрического титрования не позволяет определить содержание

тяжелых металлов на уровне ПДК. Поэтому необходимо использовать предварительное концентрирование тяжелых металлов их сточных и питьевых вод.

Нами в качестве предварительного концентрирования был выбран метод ионной флотации, который обладает рядом достоинств: он дает относительно чистый продукт, пригодный для последующего исследования с помощью некоторых инструментальных методов; имеет простое аппаратурное оформление; является экспрессный методом, позволяющим определять содержание тяжелых металлов на уровне ПДК (0,04 мкг/л).

За основу для лабораторной установки нами был использован пузырьково-пленочный экстрактор, разработанный кафедрой электрохимии УДХТУ и модернизированный нами для концентрирования и извлечения тяжелых металлов из сточных и питьевых вод.

После предварительного концентрирования проводилось определение содержания тяжелых металлов в концентрате методом амперометрического титрования. Осуществлено вольтамперометрическое определение меди, кадмия, свинца с использованием в качестве титранта раствора 8 – меркаптохинолина, а также последовательное вольтамперометрическое титрование меди и кадмия, меди и свинца из одной пробы.

Использование вольтамперометрического титрования после проведения флотационного концентрирования позволило нам более точно определить содержание тяжелых металлов в сточных и питьевых водах.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АЛМАЗ--НОВЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

Плесков Ю.В.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Благодаря своей исключительной химической стойкости, алмаз является перспективным электродным материалом для использования в теоретической и прикладной электрохимии. К настоящему времени разработаны высокоэффективные методы выращивания поликристаллических алмазных пленок при субатмосферном давлении на проводящих подложках; путем легирования их акцепторной примесью---бором---удалось получить пленки с весьма хорошей проводимостью, которые по своей природе являются полупроводниковыми, а при высоком уровне легирования--- квазиметаллическими. Именно последние наиболее пригодны в качестве электродов для препаративной электрохимии и электроаналитической химии. В настоящем докладе представлен обзор способов приготовления алмазных электродов, их основных электродных характеристик ---импедансных и кинетических---и возможных электроаналитических применений.

Алмазный электрод обладает высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах и при экстремальных потенциалах. Например, при продолжительном циклировании потенциала электрода в широких пределах в растворах HNO_3 + HF, HNO_3 + NaCl поверхность алмаза не претерпевает никаких изменений.

В водных растворах индифферентных электролитов реакции анодного выделения кислорода и катодного выделения водорода протекают с большим перенапряжением. Поэтому область потенциалов, в которой фоновый ток очень мал, весьма широкая: она достигает трех вольт в диапазоне мА·см$^{-2}$ и по крайней мере полутора вольт в диапазоне десятых долей мкА·см$^{-2}$. Сравнение фонового тока для электродов из алмаза и стеклоуглерода показало, что величина тока на алмазе, по крайней мере, на порядок ниже.

В растворах, содержащих окислительно-восстановительные системы [$Fe(CN)_6^{3-/4-}$, $IrCl_6^{2-/3-}$, $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ и т.п.], реакции на сильно легированном бором алмазном электроде протекают, как квазиобратимые. Для этих реакций были определены константы скорости реакций, коэффициенты переноса, а также коэффициенты диффузии реагирующих ионов.

Некоторые электрохимические реакции на алмазных электродах могут лечь в основу электроаналитических методов. Алмазный электрод очень подходит для использования в методе (anodic stripping) анализа растворов на малые концентрации ионов металлов, который заключается в катодном осаждении на инертный рабочий электрод небольшого количества металла с последующим его анодным растворением.

Описана тонкослойная ячейка проточного типа с алмазным электродом для определения этиламина, этилендиамина и других аминов, а также иона азида N_3^-. Определение ведется в режиме впрыскивания микропорции исследуемого раствора в поток электролита; при этом регистрируется бросок тока окисления определяемого вещества. Функция ячейки линейна в диапазоне концентраций 10^{-2}--10^{-5} мол/л; предел определения, например, азид-иона, составляет 8 нмол/л.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Поветкин В.В., Захаров М.С., Муслимов Р.Р.,
Иванова Т.Е., Ведерникова А.В.

Тюменский государственный нефтегазовый университет

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет получить информацию о характере взаимодействия металлов в электроосажденных системах, что помогает оценить вляние условий электроосаждения и природы электролита на фазовый состав неравновесных сплавов.

Перспективными для электроосаждения сплавов являются трилонатные электролиты, обладающие высокой рассеивающей способностью, малой токсичностью и расширяющие возможность соосаждения металлов.

Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано влияние состава электролита и условий электролиза на характер взаимодействий в электроосажденных бинарных системах меди с легкоплавкими металлами: Zn, Sn, Pb, Cd, Tl, Bi в присутствии трилона Б на графитовом электроде. Концентрация трилона Б соответствовала суммарной концентрации осаждаемых металлов в растворе.

Диапазон концентраций деполяризаторов и время электроосаждения брали из области линейной зависимости анодного пика электрорастворения элементов с электрода от указанных факторов. Установлены диапазоны оптимальных потенциалов электронакопления биметаллических осадков Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Sn и Cu-Pb: -1,80В; -1,45В; -1,50В; -1,70В (нас. к.э.) соответственно.

Оценка степени взаимодействия металлов в указанных электроосажденных сплавах, полученных из трилонатных электролитов, велась по методике Х.З. Брайниной и сотр. и количественно выражалась параметром $\nu = \left[\partial I_{(1)} / \partial C_2^o\right]_{C_2^o \to 0}$.

Сплавы меди с цинком, кадмием и оловом по характеру взаимодействия и проявлению его на вольтамперограммах относят к III типу бинарных систем, для которых продукты взаимодействия не дают отдельных анодных сигналов. Осадки, полученные из трилонатных электролитов, характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеальных растворов вследствие образования интерметаллических соединений металлов с медью. Сила их взаимодействия (параметр ν) возрастает по мере увеличения порядкового номера и атомного радиуса элемента в периоде.

Свинец, таллий и висмут образуют при совместном электроосаждении с медью в указанных условиях бинарную систему II типа и характеризуются образованием твердого раствора с положительными отклонениями от идеальных. При соотношении $C_{Cu}^o / C_{Pb}^o \geq 0{,}5$ на анодной вольтамперограме появляется третий пик тока, соответствующий процессу электрорастворения продукта их взаимодействия, при этом ток пика свинца соотвественно уменьшается. Отмечено влияние потенциала электролиза на характер полученных зависимостей. Образование твердых растворов и интерметаллических соединений в изученных системах подтверждается рентгеноструктурным анализом электролитических осадков.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ С МЕМБРАННЫМИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ И ОМАГНИЧЕННОЙ ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДОЙ В ЯЧЕЙКЕ, КАК СРЕДСТВО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ТЕСТИРОВАНИЯ, БИО- И ГЕОФИЗИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ПО ДЖ. ПИККАРДИ

Поляк Э.А.

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург, Россия

Рассмотрены возможности использования потенциометрии в гальванических цепях с медь- и нитратселективными электродами и омагниченной дистиллированной водой в ячейках в качестве средства физико-химического тестирования, био- и геофизического мониторинга. Разработан алгоритм измерений, основанный на применении ионоселективных электродов в режиме метода многократных добавок. Метод позволяет характеризовать изменения концентрации ОН-радикалов с помощью относительных параметров, которые наиболее пригодны при описании физико-химических процессов, протекающих в сложных системах. Показано, что результаты измерений чувствительны к изменениям кратности магнитной активации порции дистиллированной воды и отражают корреляцию физико-химических процессов, протекающих в омагниченных водных системах с космогелиогеофизическими факторами. Подобная корреляция может быть использована при осуществлении био- и геофизического мониторинга. Обоснована возможность использования подобного подхода при разработке алгоритмов и методов краткосрочного прогноза сейсмических событий эндогенного и техногенного характера.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Поляк Э.А.

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург

Основополагающими принципами при моделировании и аппроксимации кривых потенциометрического и любых других видов титрования являются следующие. Использование соотношений законов действия масс и кратных отношений при неравновесном изменении концентрации компонентов, находящихся в титруемом растворе; полученные зависимости соответствующим образом ориентированы относительно точки эквивалентности, концентрация компонентов в которой определяется термодинамическими и кинетическими факторами, протеканием как основной, так и побочной реакций; симметрия ветвей кривых титрования определяется способом выражения концентрации титрованного раствора; естественной мерой концентрации компонента, определяемого титриметрическим методом, является его концентрация в

точке эквивалентности, характер аппроксимирующих зависимостей определяется не характером реакции, протекающей при титровании, а способом определения точки эквивалентности. Эти принципы были реализованы нами [1-7] при описании изменений в процессе титрования функций концентрации компонентов, окислительно-восстановительного и электродного потенциалов, линейных функций (сила диффузного тока), концентрации компонентов, находящихся в титруемом растворе и использовании полученных зависимостей для оценки возможностей титриметрических методов. Состоятельность исходных положений может быть подтверждена рассмотрением изменений приращения и интенсивности источника энтропии в процессе титрования. Применительно к использованию компьютерной техники исходные положения нашли подтверждения в работах [8-11].

Литература

1. Поляк Э.А. // VI Конференция работников заводских и производственных лабораторий Казахстана и Средней Азии. Тезисы докладов.– Алма-Ата, 1961, с. 51.
2. Поляк Э.А. // Материалы II Совещания по полярографии.– Казань, 1962, с. 107.
3. Поляк Э.А., // Материалы II Совещания по полярографии.– Казань, 1962, с. 108.
4. Поляк Э.А. // Журнал аналитической химии, 1963, т. 18, в. 6, с. 687.
5. Поляк Э.А., 1963, т. 18, в. 7, с. 768.
6. Поляк Э.А. // Журнал аналитической химии, Городенцева Т.Б.// Труды Всесоюзного научно-исследовательского института стандартных образцов.– М: Изд. «Металлургия», 1967, в. 3, с. 24.
7. Поляк Э.А.// Труды Всесоюзного научно-исследовательского института стандартных образцов.– М: Изд. «Металлургия», 1968, в. 4, с.68.
8. Голованов В.И.// Журнал аналитической химии, 1989, т. 44, в. 3, с. 856.
9. Кропотов В.А.// Журнал аналитической химии, 1998, т. 53, в.6, с.567.
10. Кропотов В.А.// Журнал аналитической химии, 1998, т. 53, в. 7, с. 725.
11. Кропотов В.А./ Журнал аналитической химии, 1998, т. 53, в. 8, с. 860.

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ САМООЦЕНКИ ПРИ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Поляк Э.А.,

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург/

Необходимость овладения приемами метрологической самооценки при осуществлении химико-аналитического контроля сформулирована в монографии [I]. Научные основы таких приемов заложены в работе [2]. Электрохимические методы анализа представляют собой достаточно подходящий объект для осуществления метрологической самооценки с использованием положений общей теории ошибок [3]. Уравнения связи здесь определены значительно лучше, нежели для других методов анализа [4]. Попытки разработки научных основ метрологической самооценки в случае электрохимических методов анализа предпринимались нами, начиная с 60-х годов [5-7]. Трудности связаны с осуществлением формализации в рамках традиционной структуры погрешности. Эти

трудности по нашему мнению могут быть преодолены при использовании предложенного в работе [8] выделения в структуре погрешности составляющей, связанной с погрешностью аппроксимации аналитического отклика. К этой составляющей могут быть присовокуплены слагаемые, отражающие вклад погрешностей вторичных приборов и средств стандартизации, преобразованных в соответствии с характером уравнения связи наблюдаемого параметра и концентрации. Нами показано [9], что погрешность аппроксимации аналитического отклика может быть связана с традиционно химико-аналитическим параметром «предел обнаружения» и осуществлена формализация вычисления предельной погрешности в соответствии с положениями общей теории ошибок. Установлено, что суммирование составляющих предельной погрешности может производиться арифметически с учетом уменьшения вероятности суммарного значения. Суммарное значение предельной погрешности $\Delta X_{i\text{пред}}$ позволяет перейти к гарантируемым значениям показателей точности методик химического анализа – среднеквадратическому отклонению (S_{ir}); пределу основной погрешности при доверительной вероятности результата P = 0,95 ($\Delta X_{i,\ p=0.95}$), допускаемым расхождениям между результатами двух параллельных определений (d_n).

$$Sir = -\frac{\Delta X_{i,\text{пред}}}{3{,}77};\ \Delta X_{iP=0,95} = 1{,}96Sir;\ d_n = \frac{\Delta X_i \text{пред}}{R}\left(R = 1{,}0 - 1{,}4\right)$$

Приведены примеры оценки точности измерений с применением ионоселективных электродов.

Литература

1. Г. Катеман, Ф.В. Пийперс // Контроль качества химического анализа/ Перевод под ред. Ю.А. Карпова – Челябинск: Изд-во «Металлургия» 1989 – с. 22-30.
2. Н. Кайзер// Anal Chem. – 1970 – v/ 2, № 2, p.24a; № 4, p.26a.
3. Чарыков А.К.// Математическая обработка результатов химического анализа. – Л: Изд. «Химия», Ленинградское отделение, 1984, с. 80.
4. Шарло Г.// Методы аналитической химии – М-Л: 1965, с. 152-402.
5. Поляк Э.А.// В сб. «Получение и анализ веществ высокой чистоты».– М: 1966, с.166.
6. Поляк Э.А.// Труды Всесоюзного НИИ стандартных образцов.– М: «Металлургия», 1968 – в. 4, – с. 68.
7. Поляк Э.А., Городенцева Т.Б.// Там же, с. 122.
8. Илиев К., Ставрикев Ж.// Изв. ВМЕИ Ленин. – София, 1985 (1986), т. 40, в. 7, с. 123-130.
9. Оценка нормативов и гарантируемой точности методик химического анализа// Авт. Э.А. Поляк – Информационный листок ВНИИМИ. № 40-0476, 1990.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ЭФФЕКТОВ АКТИВАЦИИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Поляк Э.А., Матусевич В.С.

АООТ СвердНИИхиммаш, 620010, Екатеринбург

Рассмотрены возможности использования медь- и нитроселективных электродов при экспериментальном исследовании эффектов магнитной и электрохимической активации водных систем. Показано, что применительно к омагниченной воде и анолиту эти возможности с одной стороны связаны с устранением пленки хлорида меди (I) на поверхности мембраны медьселективного электрода, с другой – с рассмотрением зависимости ЭДС гальванических цепей с нитрат- и медьселективными электродами от кратности магнитной обработки порции исследуемого раствора в режиме метода многократных добавок. Применительно к католиту возможности химико-аналитического водносолевых систем связаны с восстановлением ионов меди (II) гидратированными электронами, образующимися в катодной области в процессе электрохимической активации, и использованием медьселективного электрода в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДЬСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ КОНТРОЛЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Поляк Э.А., Матусевич В.С., Зазимко Е.А., Дербышев А.С.

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург

Показаны две новые возможности эффективного использования медьселективных электродов при непрерывном контроле концентрации ионов меди в хлоридсодержащих растворах применительно к оценке скорости коррозии теплообменных поверхностей из медных сплавов. В

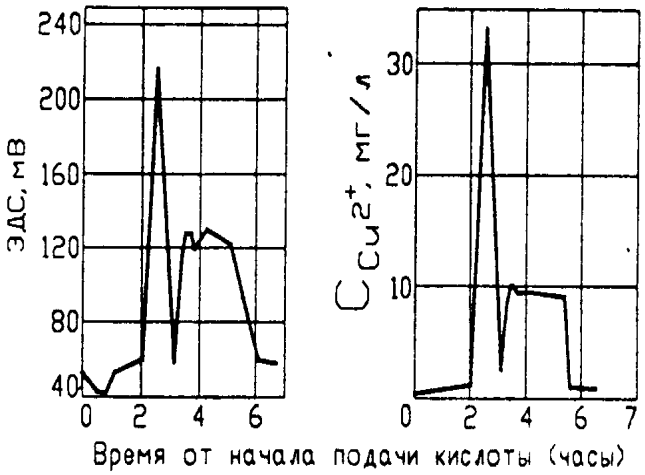


Рис.1 Изменение ЭДС цепи медьселективный-хлорсеребряный электроды и концентрации ионов меди при растворении щелочной накипи на промышленной установке:

а – ЭДС – время, ч; б – $C_{Cu^{2+}}$ – время, ч.

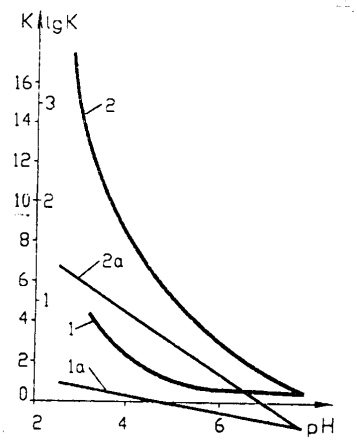


Рис.2 Изменение скорости коррозии теплообменника из латуни ЛО-70-1 (а) и ее логарифма (б) в зависимости от pH воды Каспийского моря,

первой из них, рис.1, определено время завершения отмывки от щелочной накипромышленной опреснительной установки.

Во второй, рис. 2, результатом измерений, выполненных непосредственно в аппарате установлены скорости коррозии при различных значениях pH воды Каспийского моря, задаваемых импульсными добавками ингибированной и неингибированной соляной кислоты. Закономерное изменение скорости коррозии в рассматриваемом случае позволяет оценить ожидаемые скорости коррозии медных сплавов в воде Каспийского моря, не содержащей добавок кислоты.

Во второй, рис.2, результатом измерений выполненных непосредственно в аппарате установлены скорости коррозии при различных значениях pH воды Каспийского моря, задаваемых импульсными добавками ингибированной и неингибированной соляной кислоты. Закономерное изменение скорости коррозии в рассматриваемом случае позволяет оценить ожидаемые скорости коррозии медных сплавов в воде Каспийского моря, не содержащей добавок кислоты

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОТКЛИКИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НАКИПЕОТЛОЖЕНИЯ

Поляк Э.А., Матусевич В.С., Козлов В.А.

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург

Показаны возможности изготовления мембран для кальций- и магний-селективных электродов на основе различных веществ - переносчиков заряда. По способу изготовления и состоянию переносчика заряда мембраны для кальций-магний-селективных электродов можно условно разделить на три большие группы. Первую составляют поликристаллические мембраны, полученные в условиях горячего прессования полистирола фторидов кальция или магния и диоксида кремния; вторую – мембраны с переносчиками заряда (теноилтрифторацетон, моно-2-этилгексил фосфоновая кислота и др.) Гомогенно распределенным в поливнилхлоридной матрице; третью – мембраны с переносчиками заряда (β-амино-этилбензол-β-дифосфоновая кислота, кальциевая соль 1-оксиэтилен дифосфоновой кислоты и др.), гетеронно распределенными в поливинхлоридной матрице. В состав мембран последних двух групп может входить в качестве гидрофобизирующей добавки для повышения термостойкости тетрафенилборат натрия в различных количествах.

Рассмотрены эксплуатационные характеристики электродов выпускаемых промышленностью и изготовленных в лаборатории. Показана возможность использования кальций-селективного электрода в режиме непрерывных измерений при изучении кинетики снятия пересыщения растворов сульфата и карбоната кальция в присутствии антинакипинов и их отсутствии. Показана возможность использования аналитических откликов на кальций-селективном электроде для прогнозирования оптимальных свойств антинакипинов. Установлена, в частности, корреляция между удерживающей образование накипи ($CaCO_3$ и $CaSO_4$) способностью антинакипинов и крутизной электродных характеристик кальций-селективных электродов с мембранами, которые включают в себя в качестве переносчиков заряда соответствующие антинакипины (см. таблицу).

Таблица

№ п/п	Вещества, испытанные в качестве антинакипинов и токопереносчиков в мембранах с кальциевой функцией	Электродная функция $мВ/\Delta \lg C_{Ca^{2+}} = 1$	Массовая доля веществ, удерживаемых в растворе, %	
1.	β-амино-этилбензол-βдифосфоновая кислота	32	99	99
2.	α,q-диамино-α-дипропантетрафосфорная кислота	30	89	86
3.	α-амино-α-бутандифосфоновая кислота	23	87	87
4.	Полиэтилен полиаминмелитфосфоновая кислота	20	87	87
5.	α,δ-диамино-α-бутилкарбоновая дифосфоновая кислота	16	84	84
6.	α-аминометилбензол-фосфоновая кислота	15	82-84	82-84
7.	Полиалениновый ангидрид	14	82-84	82-84

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ РАСТВОРОМ СЕРНОКИСЛОГО ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Поляк Э.А., Родионова Л.А.

АООТ СвердНИИхиммаш, Екатеринбург

В среде сильно сернокислых растворов (серно кислота, разбавленная не более в отношении 1:1) ионы закисного железа стехиметрически восстанавливают нитрат-ионы по реакции [ ]. Показано, что для определения конечной точки титрования может быть использована амперометрия по току окисления железа (II) на платиновом аноде по О.А. Сонгиной.

В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Вместо вращения электрода использовали вращение ячейки для титрования по С.К. Чиркову.

Вольтамперометрические кривые железа (II) показаны на рис. 1. Из них следует, что потенциал платинового анода должен устанавливаться в пределах 1,0-1,5 В. На рис. 2 приведены кривые амперометрического титрования 1-3 мг нитрат-иона 0,1 М раствором сернокислого закисного железа при потенциале + 1,4 В. Применение амперометрии позволяет в 100 раз повысить чувствительность определения нитрат-ионов по сравнению с визуальным определением конечной точки + очки титрования.

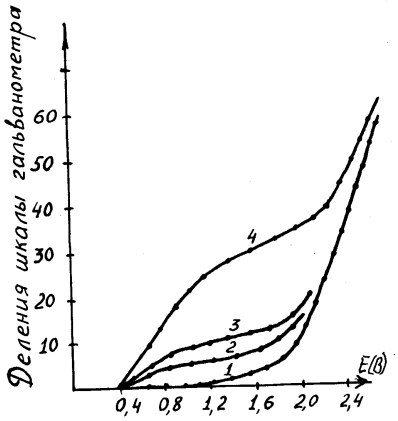


Рис.1 Кривые анодного окисления двухвалентного железа на платиновом электроде в растворе серной кислоты.

1. Отсутствие ионов железа (II)
2. 0,2 мл раствора железа (II);
3. 0,4 мл раствора железа (II);
4. 1,0 мл раствора железа (II).

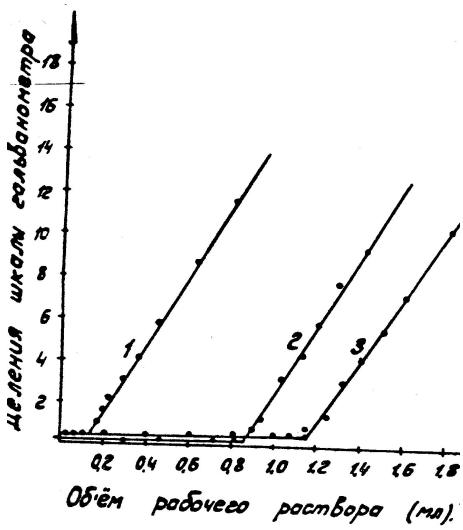


Рис. 2 Кривые амперометрического титрования нитрат-иона раствором сернокислого закисного железа.

1. 1 мг нитрат-иона в пробе;
2. 5 мг нитрат-иона в пробе;
3. 8 мг нитрат-иона в пробе.

НЕКОТОРЫЕ КОМПОНЕНТЫ СОСТАВА МЕМБРАН ФОСФАТСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Поляк Э.А., Шевелина С.С.

АООТ СВердНИИхиммаш, Екатеринбург

Мембраны с фосфатной функцией изготавливали по следующей методике. Свежеосажденный висмут фосфорнокислый смешивали с поливинилхлоридом марки Е-62 или С-70 и тщательно растирали в агатовой ступке. Смесь переносили в бюкс, при постоянном перемешивании добавляли свежеперегнанный циклогексанон и растирали до однородной массы. К ней добавляли диоктилфталат крахмала, растирание повторяли и удаляли циклогексанон высушиванием при комнатной температуре. Из полученной пленки вырезали диски, которые приклеивали к одному из торцов поливинилхридных трубок. В получившиеся емкости помещали стандартизованный раствор фосфат-иона и токоотводник. О влиянии компонентов мембраны судили на основании градуировочных характеристик фосфатселективных электродов, рис.1, 2.

Показано, что стабилизация коллоидных систем фосфат висмута – раствор поливинилхлорида в циклогексаноне благоприятно сказывается на фосфатной функции мембраны.

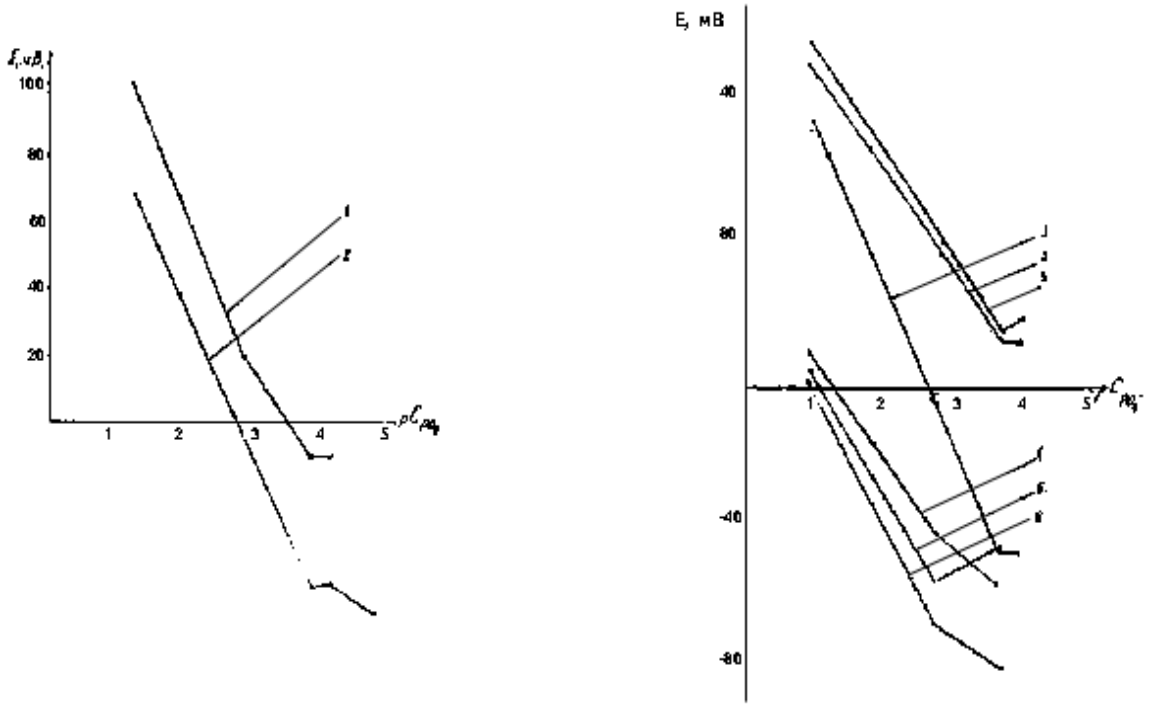


Рис. 1. Градуировочные характеристики фосфатселективных электродов:
1 – мембрана содержит поливинилхлорида марки Е-62
2 – мембрана электрода содержит поливинилхрид марки С-70

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА И МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Ревенко М.Д.[1,2], Кирияк Л.Г[1]., Мерян В.Т.[1], Казак Т.А.[1]

1Институт химии АН Молдовы, Академическая 3, МД 2028, Кишинев
2Молдавский государственный университет, ул. Матеевича, 60, МД 2009, Кишинев, Республика Молдова

В работе приведены результаты исследований в области повышения чувствительности полярографических методов анализа за счет дополнительного взаимодействия образовавшихся в какой-либо системе сложных частиц с прибавляемым органическим реагентом. Изучено влияние тионина, азура I и метиленового голубого на электровосстанов ление Mo(VI) в оксалатных растворах (pH 1 – 1,5). Показано, что интенсивность первого пика восстановления оксалатного комплекса Mo(VI) в присутствии тиазиновых красителей (ТК) ($I_p(1)$ сначала растет незначительно, затем уменьшается и достигает постоянного значения при $C_{ТК} = 1{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л. В этих условиях интенсивность второго пика $I_p(2)$ увеличивается в 5 раз. Прямолинейный характерзависимости между $I_p(2)$ и $C_{Mo(VI)}$ соблюдается в диапазоне $3\cdot10^{-7}$-$5\cdot10^{-6}$ моль/л. Зависимость величины $I_p(2)$ от различных концентрационных факторов в растворах комплексов Mo(VI) с $H_2C_2O_2$ носят однотипный характер для всех изученных ТК. Такое поведение объясняется общностью механизма электродного процесса в изученных системах. Зависимость $I_p(2)$ от концентрации ТК имеет вид кривых с перегибом и участком насыщения, и указывает на образование смешанного промежуточного комплекса. Анализ электрокапиллярных кривых показал, что адсорбция ТК на поверхности электрода усиливает адсорбцию ионов $HC_2O_2^-$ и, как следствие, происходит дополнительное комплексообразование или образование смешанных комплексов. Зависимости $I_p(2)$ от высоты столба ртути над капилляром и от температуры указывают на то, что кроме диффузионного, имеются кинетические ограничения тока. Второй пик восстановления оксалатного комплекса Mo(VI) представляет собой, вероятно, смешанную адсорбционно-кинетическую волну. Изучено также полярографическое поведение ионов меди(II) в присутствии тиосемикарбазона 8-хинолинальдегида (ТСК). При pH 5,5 появляется полярографический пик при -0,52 V. Коэффициент скорости восстановления образовавшихся в этой системе соединений равен 0,82. Электродный процесс осложнен адсорбцией комплексов на поверхности электрода. Максимальная концентрация комплексов на поверхность электрода составляет $1{,}3\cdot10^{-10}$ моль/см^2. Методом амперометрического титрования установлено, что в растворе преобладают частицы состава Cu:ТСК = 1:1, в то время как в электрохимическом процессе принимают участия комплексы состава 1:2. Предложена схема электродного процесса образования и разряда комплексов. Прямолинейная зависимость между величиной тока и

концентрацией меди в растворе сохраняется в пределах $2 \cdot 10^{-8}$- $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л при перемешивании раствора и времени накопления 60 с. Изучено влияния различных ионов на электрохимическое поведение меди(II) в присутствии ТСК. Исследованный реагент ТСК предложен для определения следов меди в питьевой воде методом адсорбционной инверсионной полярографии.

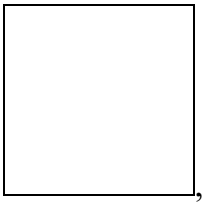
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННАЯ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ (ЭХЛ) ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ - НОВЫЙ МЕТОД БИОМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИММУНОАНАЛИЗА

Рожицкий Н.Н.

Харьковский государственный технический университет радиоэлектроники, УКРАИНА

Современная медицина требует использования эффективных и экономичных методов иммунодиагностики с высокими специфичностью, чувствительностью, воспроизводимостью. В мировой практике широко применяют методы иммунохимического анализа (ИХА) - гетерогенный твердофазный иммуноферментный (ИФА), радиоиммунологический, иммунофлуоресцентный (реакции Кунса), иммуноэлектронномикроскопический, обладающие как несомненными достоинствами, так и существенными ограничениями: недостаточными чувствительностью, специфичностью, диапазоном определений, значительной длительностью многих анализов, высокой стоимостью. Отсюда актуальна разработка новых методов биомедицинских исследований, анализа биожидкостей, ИХА, к которым относится метод анализа растворов, основанный на эффекте ЭХЛ (см. обзор Rozhitskii N.N. Electrochemiluminescence Analysis of Solutions//Anal.Chem.-1992.-V.47,N10-11.-P.1288-1310). Электрогенерированная хемилюминесценция или жидкофазная радикал-рекомбинационная люминесценция - избыточное над тепловым испускание видимого света при фарадеевском электролизе растворов (металло)органических соединений- электрохемилюминофоров. В последнее время ЭХЛ весьма широко применяется как высокочувствительный, селективный, управляемый путем изменения низковольтного (~1÷2В) напряжения электролиза метод биомедицинских исследований, изучения структуры биологических молекул, в серологии, реологии и диагностике, прежде всего, иммунохимической. При использовании ЭХЛ метода в ИХА по стандартным протоколам (ELISA - enzyme-linked immunosorbent assays, спектрофотометрический вариант которого реализован в достаточно простом иммуноферментном 96-ти луночном анализаторе АИФ-Ц-01С (АО ИЛИП, г.Санкт-Петербург, Россия, FCA - flow cytometry assay и др.) существенно улучшаются характеристики анализа, что делает иммуноэлектрохемилюминесцентный анализ (ИЭХЛА) весьма привлекательной альтернативой известным методам при решении вопросов методического, включая синтез реагентов, и аппаратурного обеспечения. В ХТУРЭ на кафедре биомедицинских электронных систем и

устройств (БМЭС) разработан ряд ЭХЛ-методик и анализатор «ЭЛАН-2м», имеющие широкий спектр применения, в том числе для анализа проб водных экосистем и биожидкостей с целью обнаружения аналитов, обладающих собственным свечением - прямой анализ, или выявляемых при косвенном определении с помощью специальных ЭХЛ-меток (маркеров). Эффективность «ЭЛАН-2м» продемонстрирована при длительной работе на кафедре БМЭС, в ряде НИИ и университетов Украины и стран СНГ. Имеется и зарубежная разработка - иммуноэлектрохемилюминесцентный анализатор «ORIGEN 1.5 Analyzer» фирмы IGEN, Gaithersburg, (США). Прибор позволяет проводить непрерывно большое число определений, включая изучение бактериальной, вирусной активностей, молекулярных биологических объектов, генных структур, амплификации нуклеиновых кислот и пр., что необходимо в реальных условиях клинических лабораторий, с применением твердофазного ИХА в непрерывном потоке тестового раствора. Данный анализатор использует оригинальную методику иммуномагнитного косвенного ИЭХЛА с иммобилизацией меченых ЭХЛ-маркерами анализируемых объектов на твердой фазе - поверхности парамагнитных сфер микроскопического диаметра (~1 мкм) с последующим их притягиванием магнитом к рабочему электроду ЭХЛ-ячейки, чем достигается высокая эффективность процесса измерения и обнаружение аналитов при исключительно низких концентрациях (~100 фммоль/л) с весьма широким динамическим диапазоном определений. В качестве ЭХЛ-маркеров применены химически модифицированные специальными атомными группировками для образования прочных связей с биомакромолекулами - так называемые ORIGEN Labels - трис-



бипиридильные комплексы рутения, испускающие ЭХЛ в красной области спектра (λ_{max}≈620 нм). Данные маркеры - стабильные водо-растворимые соединения, которые химически могут быть модифицированы так, что они образуют прочные комплексы с протеинами, гаптенами, нуклеиновыми кислотами. Меченые ими аналиты сохраняются до 1 года. Маркеры достаточно малы в сравнении с биомакромолекулами, поэтому ими можно метить различные аналиты в нескольких, характерных участках, без изменения их иммунореакционной способности, растворимости, возможности к гибридизации и др. превращениям, что существенно при проведении разных иммунологических анализов. Маркеры на основе $Ru(bpy)_3^{2+}$ поставляются фирмой IGEN, США в составе ЭХЛ-анализатора ORIGEN. Учитывая высокую стоимость прибора (75 тыс. US $) и необходимых реактивов (например, согласно прайс-листу ORIGEN Products & Services от 5.01.1998 г., стоимость 0,5 мг маркера ORIGEN Tag на основе модифицированного N-гидроксисукцинимидом бипиридильного хелата Ru составляет 3445 US$, а 10 мл раствора парамагнитных сфер ∅2,8 мкм Dynabead M280 на латексной основе - 994,5 US$), а также и ряд

недостатков в его конструкции, целесообразно использование в медицинской практике модифицированного для проведения ИЭХЛА анализатора «ЭЛАН-2м», цена которого, включая реагенты, более, чем на порядок ниже стоимости анализатора «ORIGEN». Обсуждаются результаты работ, проведенных на кафедре БМЭС в последнее время, нацеленных на решение одной из существенных проблем ИЭХЛА - создание эффективных и экономичных водорастворимых тест-систем, т.е. растворимых в биожидкостях электрохемилюминофоров-маркеров, специфично связываемых с биомакромолекулами и иммунными комплексами без изменения их (иммуно)реакционной способности. Это позволяет по изменению свечения свободного и связанного (с антигеном) маркера проводить надежную диагностику различных заболеваний. Рассмотрены работы автора и сотрудников, посвященные ЭХЛ-исследованиям синтетических биожидкостей с целью создания методик ранней диагностики воспалительных и опухолевых заболеваний, определяя наличие в норме и патологии оксалата, химических органических канцерогенов из класса ароматических полициклических углеводородов, других характерных агентов, а также применения ЭХЛ-метода в анализе водных объектов экосистем с целью определения на уровне ниже ПДК органических токсинов, обладающих канцерогенной и мутагенной активностью (бенз[а]пирен, флуорантен и др.).

О ПРИМЕНЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ (ИВ) НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛИНЕЙНОЙ И СТУПЕНЧАТОЙ РАЗВЕРТКЕ ПОТЕНЦИАЛОВ

Романенко С.В., Стасюк Н.В.*

Томский политехнический университете
** Томский государственный университет*

Дифференцирование аналитических сигналов часто применяют для увеличения их информационного содержания. Однако, производная сигнала очень чувствительна к наличию приборного шума, который увеличивается при переходе к производным более высоких порядков. Поэтому совместно с дифференцированием необходимо использовать сглаживание сигналов. Несмотря на то, что процедура дифференцирования и сглаживания хорошо изучена и широко употребляется, при конкретной реализации алгоритмов необходимо проведение дополнительных исследований.

Нами было проведено сравнение производных аналитических сигналов таллия и свинца, полученных в ИВ при ступенчатой и линейной развертке потенциалов (все данные оцифрованы через 2 мВ, дифференцирование проведено численно). Предварительно изучено влияние сглаживания (методом бегущего среднего) на исходный и

дифференциальный сигналы. При сглаживании происходит изменение высоты сигнала (R, % от высоты исходного сигнала). Исследована зависимость R от величины окна (k) и числа последовательных сглаживаний (n). Показано, что для таллия при $k = 7$ и $n = 2$ R не превышает 1%, в то время как при сглаживании второй производной фильтром с теми же параметрами R увеличивается примерно в три раза. При этом сглаживание не влияет на линейность градуировочных характеристик исходного и дифференциального сигналов.

Нами были исследованы градуировочные характеристики нескольких серий сигналов, обработанных по площади под пиком, высоте пика, размаху экстремумов первой производной и второй производной. В пределах каждой серии выявлено уменьшение систематической составляющей погрешности в этом ряду и уменьшение случайной составляющей в нижней части интервала концентраций. Это обстоятельство будет особенно влиять при применении метода добавок в области низких концентраций. Показано существенное уменьшение линейности градуировочных характеристик в этом же ряду способов обработки сигнала в случае ступенчатой ИВ. При линейной развертке потенциалов линейность сохраняется во всем интервале концентраций для всех способов обработки аналитических сигналов.

Переход к производным целесообразен при обработке слабовыраженных сигналов в области малых концентраций, что позволяет увеличить правильность и снизить предел обнаружения. При ступенчатой развертке потенциалов применение производных ограничено, так как необходимо учитывать ограниченность линейного диапазона градуировочной характеристики, что в каждом конкретном случае требует дополнительных исследований.

ОБ АППРОКСИМАЦИИ БАЗОВОЙ ЛИНИИ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СПЛАЙН-ФУНКЦИЕЙ СТЕПЕНИ 2,5

Романенко С. В., Романенко Э. С.

Томский политехнический университет

При обработке экспериментальных вольтамперограмм всегда возникает проблема вычитания базовой линии, так как от правильности ее учета зависит правильность определения истинной величины и формы пика. Наиболее часто базовая линия в аналитической практике описывается с помощью прямой линии. Однако, нередко при этом допускается отрицательная систематическая погрешность, связанная с потерей части высоты сигнала, особенно существенная при малых значениях аналитического сигнала или при большом наклоне базовой линии и сильной ее нелинейности. Более точным (по сравнению с прямой) способом учета базовой линии является ее описание кубическими сплайнами. При практическом применении этой модели в методе ИВ нами было замечено,

что на правильность описания остаточного тока сильно влияет точность расстановки узлов интерполяции. Поэтому степень сплайна была понижена до 2,5.

Для изучения поведения систематической погрешности было проведено несколько серий экспериментов, в результате которых были построены зависимости величины аналитического сигнала платины (полученном на ртутно-графитовом электроде со ступенчатой разверткой потенциала) от его концентрации в растворе Pt(IV). Из линейных градуировочных характеристик для случаев описания базовой линии прямой и сплайнами со степенью 2,5 выяснили, что при переходе к описанию сплайнами средняя систематическая погрешность уменьшается в 4,3 раза.

Для проверки устойчивости сплайна со степенью 2,5 по сравнению с кубическим сплайном был проведен численный эксперимент, в котором крайние (ближайшие к исследуемому пику) узлы подвергались случайному сдвигу в определенном диапазоне потенциалов. Для каждого сдвига проводилась интерполяция остаточного тока и измерение высоты максимума пика. После этого рассчитывалась относительная дисперсия высоты максимума пика и сравнивалась с аналогичной величиной для кубического сплайна. Нами продемонстрирована бóльшая устойчивость сплайна со степенью 2,5 по сравнению с кубическим сплайном, так как дисперсия для кубического сплайна выше. Поэтому при понижении степени сплайна с 3 до 2,5 уменьшается случайная погрешность, связанная с вычитанием остаточного тока.

Таким образом, наилучшие результаты из рассмотренных нами способов аппроксимации остаточного тока дает сплайн со степенью 2,5.

МИКРОЭЛЕКТРОДЫ: ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ТОКИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

Ротенберг З.А., Дрибинский А.В., Луковцев В.П.

Институт электрохимии им .А.Н.Фрумкина РАН

Исследовано влияние конвективных потоков на предельные диффузионные токи и диффузионный импеданс на платиновых дисковых электродах с радиусами от 1500 до 50 мкм в обратимой системе $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

Показано, что в условиях неизотермического нагрева поверхности электрода естественная конвекция усиливается за счет изменения приэлектродной плотности раствора и это приводит к увеличению предельного тока. С уменьшением радиуса электрода наблюдаемый эффект снижается, сохраняясь, тем не менее, и на электроде радиуса 10 мкм. В изотермических условиях естественной конвекцией можно пренебречь на электродах, радиус которых менее 25 мкм, где доставка вещества к

поверхности осуществляется в основном путем трехмерной диффузии, характерной для микроэлектродов. На электродах такого радиуса форма частотного спектра импеданса и характерное время релаксации, пропорциональное r^2, количественно согласуется с теорией.

Из полученных результатов следует, что при использовании микроэлектродов в электроаналитических целях необходимо учитывать конвективные эффекты, которые в зависимости от размера микроэлектрода могут приводить к определенным погрешностям аналитических измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российским фондом фундаментальных исследований
(проект № 97-03-32050)

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ.

Рувинский О.Е.

Кубанский государственный технологический университет

В развитии работы [1] критически расматриваются факторы и параметры, определяющие аналитический сигнал в электрохимических системах на основе электрокаталитических реакций в полярографии при катализе адсорбированными лигандами: влияние электрического поля электрода, включая пси (прим) – эффект, на равновесия комплексообразования и протонизации в приэлектродном слое; природа электрохимически активного адсорбированного комплекса в различных методах вольтамперометрии (полярография, циклическая вольтамперометрия, адсорбционная инверсионная вольтамперометрия и др.); идентификация и величина электрокаталитического эффекта (каталитическая предволна); условия оптимизации аналитического сигнала. При этом анализ публикаций последних лет (например, [2 – 4]) показал достаточное согласие опытных данных с предложенной теоретической моделью [1]. Однако нами установлен и ряд принциальных противоречий, особенно в случае электрокатализа биологически активными или микроциклическими органическими соединениями (лигандами).

Развиваемая концепция [1] позволяет идентифицировать, главным образом, параметры равновесий комплексообразования и протонизации, локализованных в приэлектродном слое, но в отсутствие влияния поля электрода, то есть вблизи внешней границы двойного электрического слоя. Но в системах «никель (II), кобальт (II) – никотиновая кислота» (ртутный капающий электрод). Установлено, что поле электрода влияет на равновесие протонизации цвиттер-иона (увеличение константы диссоциации протонированной аминогруппы) и не влияет на устойчивость соответствующих никотинатных комплексов в приэлектродном слое. Анологичное явление, по-видимому, имеет место и а системе никель (II) – цистеин [2]. В системах «никель (II), кобальт (II) –

цианокобаламин, аквокобаламин», наоборот обнаружено [8] кажущееся аномальное увеличение основности лигандов катализаторов в пределах диффузионной части двойного электрического слоя, что сказывается на приэлектродном и поверхностном комплексообразовании и в целом на характере амперометрического сигнала.

Несмотря на широкое использование метода адсорбционной (каталитической) инверсионной вольтамперометрии в аналитической практике [9-11], в теоретическом плане, - в отношении природы электрохимически активных комплексов [12] остаются еще нерешенные вопрсы, которые не могут быть полностью интерпретированы только на основе полярографической электрокаталитической модели при катализе асорбированным лигандом[1].

На основе анализа теоретических закономерностей и параметров полярографической каталиметрии при катализе лигандами установлено [13], что каталитические волны (предволны) могут наблюдаться как в присутствии избытка субстрата (иона металла) так и при избытке лиганда-катализатора. Величина каталитического эффекта определяется как отношение суммарного предельного каталитического тока к току некаталитического разряда субстрата при том же потенциале. Рассмотрены также условия, определяющие оптимальный характер градуировочной зависимости, и услови измерения C_{min} по лиганду – катализатору по химической природе субстрату (металлы, окислители).

Исследовано влияние предварительной обработки растворов электролитов физическими полями с целью оптимизации аналитических определений и установления объективных физико-химических критериев «активации» жидкостей, а также электродных и электокаталитических процессов. Показано, в частности, что полярографическая каталитическая предволна в системе «никель (II) – витамин B_{12}» резко ингибируется только при достижении некоторого критического уровня по содержанию электрохимически генерированного активного хлора. Каталитический полярографический ток разряда оксалатного комилекса титана (IV) заметно увеличивается сверх величины, определяемой теорией полярографической каталиметрии с окислительно – восстановительными реакциями [1], в растворах электрогенерированного активного хлора (субстра - окислитель), особенно при токе электролиза в анодной камере не ниже 0,7 А. Последний эффект позволяет повысить чувствительность полярографического определения ионов титана (IV). Установлено, что обработка ультрозвуком приводит к некоторой активации необратимой полярографической волны при разряде, например, ионов титана (IV) и хрома (IV), но практически не влияет на поверхностную каталитическую предволну в системе “титан (IV) – серная кислота”. Предложены соответствующие механизмы для объяснения обнаруженных явлений. Электрокаталитические реакции в полярографическом анализе, включая адсорбционно – каталитическую инверсионную вольтамперометрию, используются в контроле качества сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов, природных и сточных вод, в фармацевтике, медицине и санитарно – гигиеническом контроле, в

анализе материалов и продукции тяжелой и легкой промышленности [1-11,14 - 18].

Литература

1. Турьян Я.И., Рувинский О.Е., Зайцев П.М. Полярографическая каталиметрия. М.: Химия, 1998. 272 с.
2. Bănică F.G., Diacu E// Coll. Czech. Chem. Commun. 1991. V. 56. № 1. P. 140.
3. Bănică F.G.// Rev. Roum. Chim. 1990. V. 35. № 6. P. 693.
4. Bănică F.G., Ion A.//Electroanalysis. 1994. V. 60. P. 1051.
5. López Fonseca Y. M., Fojón D.// Anal. Chim. Acta. 1990. V. 230. № 1. P.97.
6. López Fonseca Y. M., Fojón D.//Anal. Lett/ 1992. V.25. № 6. P. 1095.
7. Muñis Alvarez Y.L., Garciă C.Y.A., Lopez Fonseca Y.M.//Y. Chim. Et phys. – chim. Biol. 1998. V.95. № 5. P. 1091.
8. Рувинский О.Е., Ненашева Л.В.//Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. № 2. С. 204.
9. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Григорьева Е.В., Иванова В.М. // Деп. вВИНИТИ. М., 1989. № 4691 – В 89.
10. Kalvoda R., Kopanica M. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 1. P. 97.
11. Esteban M., Casassas E.// Trends. Anal. Chem. 1994. V. 13. № 3. P. 110.
12. Komorsky – Lovrić Š ., Lovrić M.// Fr Z. Anal. Chem. 1989. Bd. 335. S. 289.
13. Tur'yan Ya. I.// Y. Electroanal. Chem. 1994. V. 365. № 1. P. 185.
14. Стенина Л.Э., Чернышёва А.В., Драйнина Х.З.// Зав. лаб. 1997. Т. 63. № 5. С. 1
15. Гуйю Янь, Дебров И.А. //Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 9. С. 1466.
16. Djogić R., Branica M. // Analyst. 1995. V. 120. № 7. P. 1989.
17. Bond A.M., Krasis S., Newman O.M.G.// Electroanalysis. 1998. V.10. № 6. P. 387.
18. Palrecba M.M.// Fresenius J. Anal. Chem. 1995. V.351. № 8. P. 800.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ В СИСТЕМАХ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА - ВОДНЫЙ ЭТАНОЛ - РЕАГЕНТЫ И ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Установлено, что физико - химические закономерности экстракции имеют исключительно важное значение для целей определения кислотного числа растительных масел методом косвенной потенциометрии при использовании в качестве растворителя водно - спиртовых растворов. Этот электроаналитический процесс включает в себя следующие стадии: собственно массоперенос высших жирных кислот (олеиновой, стеариновой и др.) через границу раздела "масло - полярный смешанный растворитель", химические взаимодействия с участием реагентов различной природы, а именно - слабые основания в избытке, следовые количества сильных оснований и окислительно - восстановительная система в смеси иодат - иодид - ионов; обычные или автоматизированные (компьютерные) алгоритмы потенциометрических измерений. В случае реагентов - оснований основной процесс может быть описан реакционной схемой (1), учитывающей, что аналитические химические реакции протекают в полярной фазе. Однако возможно, что незаряженный реагент (например, гексаметилентетрамин) и протонированный продукт реакции (например, уксусная кислота) могут проникать в поверхностный слой

диспергированных, в определенных условиях на уровне микроэмульсий, капель масла (неполярная фаза). В результате таких редокс - реагентов, как иодат и иодид - ионы соответствующая реакционная схема (2), кроме стадии экстракции, включает равновесную или кинетически значимую стадию ионизации жирных кислот - доноров протона. Проведена экспериментальная оценка кинетических закономерностей для схем (1), (2) при различных содержаниях этанола и жирных кислот, в зависимости от природы и концентрации реагентов, начальных значений pH и других факторов. Получены соответствующие приведенные эффективные начальные " потенциометрические" скорости, которые для схемы (1) составили 0,1 - 0,4 c^{-1} . Предполагается, что скорость- определяющая стадия гетерогенного процесса (1) - экстракция жирных кислот из масел, тогда как объемная и поверхностное кислотно - основные взаимодействия являются быстрыми. Установлено, что для процесса (2) указанный кинетический параметр неменее чем на порядок меньше по сравнению с скоростью экстракции жирных кислот в безреагентный водно - этанольный фоновый раствор и, следовательно, скорость - определяющей стадией должна быть одна из объемных химических реакций. Разработан новый подход и подобраны оптимальные условия для косвенного иодат - иодидного потенциометрического определения кислотного числа растительных масел без проведения титрования. Данная методика характеризуется большей стабильностью показаний измерительного устройства (платиновый электрод) по сравнению с поведением pH - стеклянного электрода в вышеуказанном смешанном растворителе и намного быстрее,чем классическое редокс - титрование.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧСКИЕ РЕАКЦИИ КОБАЛАМИНОВ В КОСВЕННОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Рувинский О.Е., Ненашева Л.В.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

С целью создания неферментного амперометрического сенсора, основанного на электрокаталитических реакциях кобаламинов на ртутном электроде, проведено изучение равновесия комплексообразования катализатора(кобаламина) в полярографической каталитической системе "субстрат(ионы никеля (II)) - катализатор (витамин B_{12}) - "посторонний" компонент (ионы кобальта (II), цинка (II), боратный буфер с добавками минеральной или борной кислоты)". В настоящей работе предложен и испытан новый подход к данной проблеме, основанный на регистрации экспериментальных зависимостей "каталитический ток - концентрация субстрата" M (ион никеля) в отсутствие и в присутствии "постороннего" металла M^*, при этом как $C_M >> C_L$, так и $C_M{}^* >> C_L$, что гарантирует образование и в растворе, и в приэлектродном слое только комплексов металлов состава 1:1. Соответствующим образом найдены константы

устойчивости кобальта (II) и цинка (II) с витамином B_{12} : 94 ± 1,4 (CoB_{12}), 646 ± 6 (ZnB_{12}), на величине которых отражается влияние поля электрода на равновесие комплексообразования (приэлектродный слой). Сопоставление в одинаковых условиях амперометрического сигнала (I_K) в электрокаталитических системах "никель (II) - B_{12}, B_{12A}" показало, что для данного субстрата каталитическая активность B_{12} почти в два раза меньше электрокаталитического эффекта B_{12A}. В то же время установлено, что для данного катализатора (B_{12} и B_{12A}) величина I_K (Co^{2+}) в4-5 раз выше, чем I_K (Ni^{2+}). Однако более плохое разрешение предволны кобальта (II) делает поэтому более перспективным использование в аналитических целях амперометрического каталитического сигнала I_K (Ni^{2+}).Используя явление "броскового" уменьшения предельного каталитического тока (предволна) в системе "никель (II) - витамин B_{12}" в небуферном фоновом электролите при снижении pH раствора ниже 5 , исследовано влияние добавки 1,4-бензохинона на указанный амперометрический сигнал, учитывая, что полярографическое восстановление хинона должно привести к подщелачиванию приэлектродного слоя. Действительно. при определенной концентрации хинона в полярографируемом слабокислом растворе (0,2 моль/дм^3 NaCl) наблюдали резкое увеличение амперометрического сигнала (I_K) в системе никель (II) - 7×10^{-6} моль/дм^3 витамина B_{12} . При pH ≅ 4 открываемое значение концентрации хинона по величине сигнала ΔI_K, отсчитываемого от некоторого фонового уровня при постоянномзначениипотенциала E = - 0,85 В отн. нас.к.э., составляет в первом приближении около $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3. Оптимальное содержание субстрата с концентрацией C (Ni^{2+}) = $2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3. Данный подход может быть использован для открытия в анализируемых, в том числе экологических объектах, примесных количеств хиноидных и других протоноакцепторных электрохимически активных соединений, восстанавливающихся при менее отрицательных потенциалах, чем электрокаталитический разряд ионов никеля (II).

СОВРЕМЕННЫЕ ПУТИ И СРЕДСТВА АВТОМАТИЗАЦИИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Салихджанова Р-М. Ф. Горобец А.И.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики. (технический университет)

Отличительной особенностью современной вольтамперометрии является широкое применение автоматизации в процессах рутинного анализа и в исследованиях. Автоматизация коснулась следующего:

1. Созданы автоматизированные информационные базы (АИБ) вольтамперометрических методик, позволяющих вести поиск вольтамперометрических методик определения требуемого компонента или компонентов. Эти базы позволяют практически каждому аналитику иметь

под руками общую библиотеку, включающую и последнюю информацию по интересующему вопросу в том числе из труднодоступных источников. В такие базы вводится оригинальный материал из монографий, статей из специализированных журналов и сборников, прошедших утверждение метрологических служб; методики из ГОСТов и международных стандартов и т.д. Применяют два разных принципа в организации таких баз:

- поиск ведется по ключевым словам, которые выделяются в каждом материале. По этим принципам оператор получает доступ к полному тексту методики. В результате отбор полезной информации происходит фактически только после знакомства с полным литературным материалом (базы данных ВНИИТИ, фирмы Metrom (Швейцария));
- поиск ведется по табличным материалом, куда вводится, в первую очередь, определяющие признаки методики: объекты анализа и определения, потенциал пика тока или полуволны тока, состав фона, используемый индикаторный электрод и режим определения, компоненты, мешающие определению. Выбрать информацию можно по одному или нескольким признакам. После ознакомления с методикой в табличной форме ее можно вызвать для получения более подробных сведений, описанных в исходном источнике.

2. Все современные полярографы и вольтамперометрические анализаторы работают на базе микропроцессорной техники или ЭВМ, что позволяет снабжать их программным обеспечением для обработки аналитического сигнала, выдачи результатов анализа, обеспечения устанавливаемого режима работы индикаторного электрода или индикаторных электродов в многоячеечных вольтамперометрических системах; обеспечения порядка работы по конкретной методике; установление условий распознавания образа определяемых компонентов по данным экспертной системы, составленной на основании данных базы вольтамперометрических методик анализа. Такие вольтамперометрические системы разработаны и выпускаются фирмами Техноаналит (г.Томск), НПК «РИПС» при Томском ТУ; фирмой при Уральском Экономическом университете (Екатеренбург); НПФ «Аквилон», «Эконикс», ООО «Инфратрон» (Москва); Вольта, ПОО ВИТИМ Аналитприбор, ОА НПП «Буревестник» (С.-Петербург), фирмой при Краснодарском ГУ, фирмой Metrom (Швейцария), PAR (США), Bioanalytical systems (США), Eco Chec BV (Голандия); Amel Instruments (Италия), Polurosensors (Чехия), Zaklad elektronic MTM (Польша).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИНИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Сапельникова С.В., Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х.

Органические компоненты природных вод многочисленны и разнообразны. В основу аналитического контроля за содержанием нитросоединений в окружающей среде положены хроматографические методы. Часто сложный многокомпонентный состав определяемых объектов затрудняет решение задач разделения и определения индивидуальных соединений. Кроме того, пробоподготовка для хроматографических методов трудоемка и дорогостояща. Поэтому в последнее время при анализе объектов окружающей среды широко применяют вольтамперометрические методы. При использовании модифицированного угольно-пастового электрода (УПЭ) в качестве индикаторного можно добиться избирательного концентрирования веществ на поверхности электрода, и, как следствие, высокой чувствительности и селективности по отношению к отдельным компонентам раствора.

Авторами изучено концентрирование и вольтамперометрическое поведение ряда ароматических динитросоединений (динитробензола, 2,4- и 2,5-динитрофенола, 3,5-динитробензойной и 4,6-динитроизофталевой кислот) на УПЭ, модифицированных полимерными сорбентами серии Порапак. Оптимальными условиями концентрирования и электровосстановления динитросоединений на модифицированных УПЭ являются pH 1 на стадиях накопления и регистрации (0.1 моль/л HCl в качестве фонового электролита), время накопления 2 минуты. Накопление деполяризатора осуществлялось при разомкнутой цепи, вольтамперограммы снимали при катодной развертке потенциалов от 0 до –1 В.

В условиях вольтамперометрии после накопления на модифицированных УПЭ исследуемые динитросоединения восстанавливаются с образованием двух четких пиков при потенциалах от –0.10 до –0.65 В в зависимости от природы заместителей и их взаимного расположения в ядре. На всех модифицированных УПЭ 4,6-динитроизофталевая кислота не дает сигнала в изучаемом диапазоне концентраций.

Для выяснения причин избирательного концентрирования соединений на УПЭ исследована адсорбция 2,4- и 2,5-динитрофенолов и 4,6-динитроизофталевой кислоты в стационарных условиях на спектрально чистом графите. Обнаружена взаимосвязь между чувствительностью электрода к различным веществам и их адсорбцией на графите.

Показана возможность селективного определения 2,4- и 2,5-динитрофенола в присутствии 10-кратного избытка

4,6-динитроизофталевой кислоты на УПЭ, модифицированных полимерными сорбентами серии Порапак.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ

Свинцова Л.Д., Чернышева Н.Н.

Томский политехнический университет
г. Томск, пр. Ленина-43, т. 8-3822-415474

Расширение возможностей применения метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) в анализе различных объектов в значительной степени лимитируется стадией пробоподготовки. Как правило, это длительный и трудоемкий процесс, который увеличивает погрешность анализа. Нами предложен и разработан достаточно простой и экспрессный способ пробоподготовки водных сред, заключающийся в их обработке током в мембранном электролизере (А.С. СССР 1594411, 1990; Журн. аналит. Химии 1991, с.896; там же 1997, с. 917).

Показано, что в условиях обработки пробы током реализуется явление электрохимической активации (отчеты 1996-1998, грант РФФИ № 96-03-33498).

Это доказано наличием двух признаков: изменением некоторых свойств элементов системы проба - индикаторный электрод и всей системы в целом и замедленной релаксацией измененных свойств к исходному состоянию в течение 3 - 24 часов. Нами изучено изменение физических и физико - химических параметров: $E^{0}_{ок/вос}$, pH, T, χ, η, σ, n, интегральное поглощение УФ - излучения в области 190 - 300 нм, вольтамперных характеристик (Iп, φп) и характеристических зависимостей Iп = f(φэ), Iп = f(CMe^{Z+}), Iп = f(τэ) при определении Cd, Pb, Cu с ртутно - пленочным электродом в растворах до и после предварительной электрохимической обработки. Непременным условием в использовании эффектов электрохимической активации является анализ водной пробы в течение первого часа после обработки током. Опыт использования устройства для пробоподготовки показал, что оно стабильно и воспроизводимо работает без замены деталей в течение года. ИВА - анализ водных проб в этих условиях позволяет максимально снизить погрешность методики определения, увеличить чувствительность определения Cd, Pb, Cu на фоне, например, органических веществ в 1,5 - 2 раза. За счет отсутствия таких аналитических операций, как удаление, разрушение, разделение мешающих определению компонентов, время анализа значительно сокращается, например, до 30 минут при определении Cd, Pb, Cu с ртутно-пленочным электродом.

Способ апробирован для валового определения Cd, Pb, Cu, As, Sb, Bi, Hg в анализе речных, озерных, подземных вод, производственных и

бытовых сточных вод, взвесей, биообъектов. Правильность результатов оценены методами «введено - найдено» и сравнением с данными АЭС, ААС и фотоколориметрии. Полученные результаты позволяют прогнозировать расширение возможностей применения метода ИВА с использованием электрохимической пробоподготовки в анализе различных объектов.

ПОЛИМЕРНЫЕ N-АРИЛ-3-АМИНОПРОПИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕМБРАН МЕДЬСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Сираева О.М., Герт Н.В., Вшивков А.А., Ятлук Ю.Г.

Уральский государственный университет, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Ранее нами установлено [1], что N-арил-3-аминопропионовые кислоты являются высокоселективными комплексонами по отношению к ионам Cu^{2+}. Обычно комплексообразующие и кислотно-основные свойства, а также селективность хелатообразующих сорбентов обусловлены свойствами соответствующих мономеров. Данная работа посвящена изучению мембранного электрода на основе полимера, содержащего фрагменты N-арил-3-аминопропионовых кислот.

Ионит получали реакцией поликонденсации анилина, акриловой кислоты и параформа. Изучено влияние кислотности среды и количественного соотношения реагентов на качество получаемого сорбента. Установлено, что смола содержит 85% аминомонопропионатных групп и 15% аминодипропионатных групп. pH-метрически методом отдельных навесок определены константы кислотной ионизации при 20^{o}C и μ=0,1 M KCl (pK_1=4,49±0,11 pK_2=7,05±0,07), которые сопоставимы с соответствующими константами мономера – N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина (pK_1=3,89±0,02 pK_2=6,41±0,07 [1]), pK_1 относится к ионизации карбоксильной, а pK_2 - аммонийной группы. Статическая обменная емкость по ионам водорода составила 4,7 ммоль/г, по ионам меди(II) - 3,8 ммоль/г (pH=6,0). Установлена возможность количественного извлечения меди(II) из водных растворов.

В настоящее время в литературе предложено несколько способов изготовления мембранных электродов. Нами изготовлен твердоконтактный электрод, на который нанесено электродноактивное покрытие. Подобные электроды имеют ряд преимуществ перед мембранными электродами с жидкостным заполнением. Экспериментально подобранный мембранный состав ионит:ПВХ=2:1 наносили на графитовый стержень в виде 15 % раствора в диметилформамиде, прилегающий к графиту слой кроме того содержал около 4 % активированного угля.

Показано, что при pH<3 электрод обнаруживает неселективную анионную функцию (Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-} и др.) в диапазоне pC 0÷2, крутизна которой уменьшается с увеличением заряда и размера аниона. Электрод также имеет протонную функцию в области pH 0÷3, наличие которой объясняется нами с позиции цвиттер-ионного строения ионита. При pH>5 электрод обнаруживает медную функцию в диапазоне pCu 0÷2,2 с крутизной 33 мВ/pCu. В этих же условиях в интервале концентраций 10^{-1}-10^{-5} М электрод не дает отклик на ионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}.

Работа выполнена при финансовой поддержке межвузовской научной программы "Университеты России - фундаментальные исследования" (грант № 449, 1998-2000 гг)

Литература

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т.69. №2. С. 296-301.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Соколов М.А., Каменев А.И.

г.Москва. МГУ им. М.В.Ломоносова

При уменьшении концентрации исследуемых веществ в растворе и увеличении скорости изменения напряжения (потенциала) наблюдается искажение суммарного аналитического контура из-за влияния на сигналы деполяризаторов емкостного тока (уменьшение соотношения сигнал/помеха) и омического падения напряжения, а также смещение аналитических сигналов по шкале потенциалов. Технические возможности электрохимической аппаратуры позволяют в известной степени снять эти ограничения, однако в аналитических исследованиях и в методическом плане высокие скорости развертки реализуются крайне мало. Например, было показано, что инверсионное электрохимическое определение компонентов системы Cd(II)—Pb(II) можно проводить при скоростях развертки потенциала v<30 В/с. Однако возможность раздельного определения индивидуальных веществ существенно зависела от соотношения компонентов и требовалось в каждом конкретном случае экспериментальное обоснование (как правило, при v>4 В/с для определения индивидуальных компонентов необходимы разные величины v).

Мы провели исследование влияния скорости на сигналы 4-х компонентной системы Cu(II)—Pb(II)—Cd(II)—Zn(II) на вольтамперометрическом комплексе на базе анализатора АВА-1, платы сопряжения L-154 и компьютера PC P-130. Оригинальное программное обеспечение позволяло варьировать v от n•10 мВ до n•10 В. Использовали трехэлектродную систему с унифицированным углеситалловым рабочим электродом (геометрическая поверхность ≈0,07 см2), вспомогательным

платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения, отделенным фторопластовой мембраной (наблюдалось смещение потенциалов пиков деполяризаторов к менее отрицательным значениям по сравнению с отсутствием мембраны). В качестве фонового электролита использовали 0,1 M KNO3 (pH 2—3). Потенциал и продолжительность регенерации рабочего электрода 0,5 В (10 с), потенциал и продолжительность электроконцентрирования (успокоения): -1,0 В (-1,0 В) и 60 (10) с. Расчет вели методом добавок. Исследование показало, что наблюдаемое изменение анодных сигналов указанных деполяризаторов с увеличением v до 50 В/с отвечает теории и происходит без искажения аналитических сигналов. Следует отметить, что для малых v требуется увеличить время электролиза до 200-300 с, при этом наблюдается ухудшение сходимости измерений.

КЛАССИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ФОРМЕ ПИКОВ, ОСНОВАННЫХ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЯХ

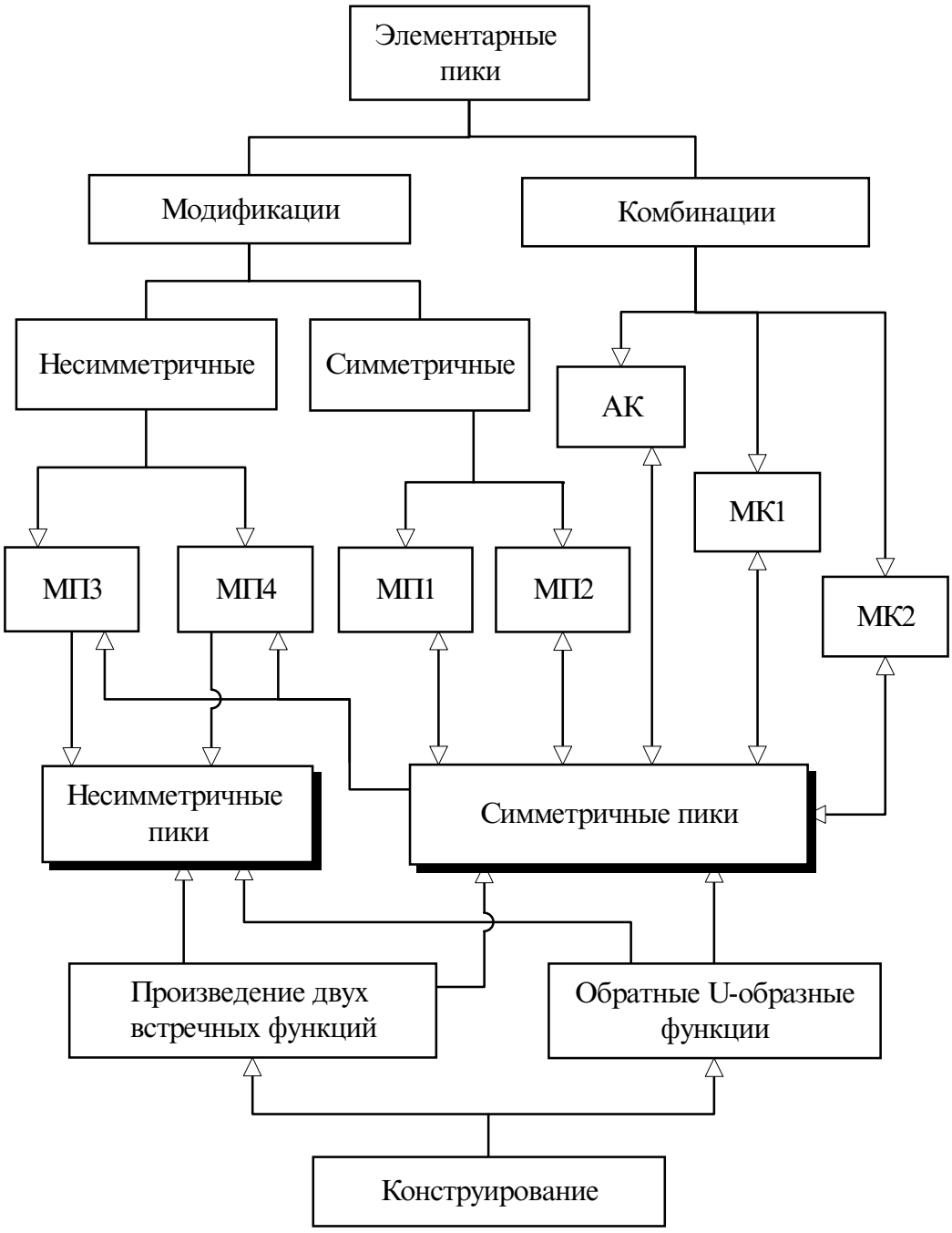
Стромберг А.Г.,Романенко С.В

Томский политехнический университет

Одной из важнейших задач аналитической химии является правильное определение параметров аналитических сигналов и установление их связи со свойствами анализируемого объекта или концентрацией аналита. Для развития круга этих вопросов актуально решение задачи аппроксимации аналитического сигнала. Это достигается применением методов математического моделирования процессов, лежащих в основе аналитического сигнала, либо применением эмпирических или полуэмпирических функций, позволяющих дать достаточно точное математическое описание аналитического сигнала. Для успешного использования в аналитической практике такие модели должны быть, с одной стороны, достаточно адекватны описываемым аналитическим сигналам, с другой стороны, не должны обладать излишней сложностью.

Обобщение большого количества литературных данных показало, что в подавляющем большинстве случаев в основе различных эмпирических моделей лежат функции трех “элементарных” пиков. В остальных случаях имеют место те или иные видоизменения этих функций. К элементарным пикам мы относим пик Гаусса, пик Коши и пик производной логисты. Элементарные пики представлены в нормированном виде. Под нормировкой мы понимаем приведение пика к единичной высоте и ширине на высоте полупика.

В представленной работе предложено четыре общих независимых вида модификаций пиков (МП) (две симметричные и две несимметричные модификации) (см. схему): внутренняя степенная модификация ($МП_1$); внешняя степенная модификация ($МП_2$); преобразование в би-функцию



($МП_3$); логарифмическая модификация абсциссы ($МП_4$). Эти модификации действуют по отношению к любому симметричному нормированному пику, сохраняя при этом его нормировку. Это означает, что симметричные модификации мы можем сочетать друг с другом, а несимметричные можно применять только один раз, потому что хотя нормировка пика сохраняется, пик становится несимметричным и его дальнейшее модифицирование связано с определенными осложнениями. На схеме это показано направлением стрелок.

Другим плодотворным подходом получения новых эмпирических функций является комбинирование нескольких более простых функций. Нами предложено три вида комбинирования симметричных нормированных пиков в общем виде, при котором сохраняется нормировка

пика (см. схему): аддитивная комбинация (АК); первая мультипликативная комбинация ($МК_1$), представляющая собой произведение двух нормированных пиков в степенях, сумма которых равна единице; вторая мультипликативная комбинация ($МК_2$), заключающаяся в произведение двух пиков, имеющих различную ширину. Каждая рассмотренная модификация независима и действует по отношению к любому нормированному пику, т.е. можно сочетать модификации и/или комбинации по мере необходимости (на схеме показано стрелками).

Кроме упомянутых принципов модификаций и комбинаций пиков, существуют другие подходы к построению пиков сложной формы. Нами рассмотрено два общих принципа, которые позволяют конструировать пики с необходимыми свойствами, исходя из более простых (элементарных) функций (см. схему). Первый принцип конструирования заключается в том, что пик образуется из произведения двух монотонных неотрицательных функций: возрастающей и убывающей, обладающих определенными свойсвами. Другим общим принципом конструирования функции пика является получение его из U-образной кривой. Все известные нам из литературы модели входят в предложенную классификацию, а простое сочетание модификаций и комбинаций, согласно классификации, позволяет получить еще более тысячи новых моделей (имеющих не более шести параметров).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АМПЕРОДИНАМИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Супрунович В.И., Плаксиенко И.Л., Новохатько О.В.

Украинский госудпрственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

Амперодинамическое титрование – это амперометрическое титрование с двумя индикаторными электродами с записью кривых самописцем типа КСП-4. Очередная порция титранта добавляется после достижения постоянного значения силы тока в цепи. Если титрующий реагент способен окисляться на микроаноде, то на этих кривых четко фиксируется время прохождения каждого микропроцесса в растворе. Кривая состоит из пиков различной высоты и формы. Основной контур амперодинамической кривой (АДК) можно получить построив зависимость i(мкА)-V(мл) без учета времени прохождения реакции. Анализ АДК основан на расшифровке основных электродных явлений и установления их связи с химизмом протекающих процессов в растворе.

Электрохимические методы анализа тесно взаимосвязаны между собой. К общим вопросам относятся: возникновение потенциалов на электродах, потенциалопределяющих ионов и пары, поляризация электродов, электролиз и последовательность разряда ионов для

многокомпонентных систем, природа возникающего тока при микроэлектролизе и зависимость величины тока от ряда факторов и др.

При погружении двух индикаторных электродов, на которые наложена небольшая разность потенциалов, в анализируемый раствор начинается микроэлектролиз раствора. В анодном окислении и катодном восстановлении участвуют два компонента, образующие сопряженные или смешанные электрохимически обратимые пары. В цепи появляется ток. Напряжение разложения, необходимое для электролиза обратимых систем невелико (≤0,1В). Электроды поляризуются и приобретают величины потенциалов окислительно-восстановительных пар веществ, участвующих в электродных реакциях. ΔЕ при этом остается постоянным. В электродных реакциях помимо определяемого компонента или титрующего раствора могут принимать участие – фон, промежуточные или конечные продукты реакции. Электролизу подвергается наиболее энергетически выгодная система. С изменением природы редокс-системы, симбатно изменяются значения потенциалов поляризующихся электродов. Сила тока в цепи лимитируется и зависит от концентрации компонента участвующего в электролизе и имеющего в растворе меньшую концентрацию.

Если концентрация одного из компонентов пары, принимающей участие в электродных реакциях, изменяется в процессе титрования, а второго - остается постоянной, то получается фрагмент аналогичный амперометрическому титрованию с одним индикаторным электродом по току определяемого вещества или титранта при измерении силы тока. В тоже время при измерении потенциала одного из электродов по отношению к н.к.э – это потенциометрическое титрование под током. В случае изменения концентрации двух компонентов сопряженной пары получают колоколообразные кривые, контур которых зависит от ряда сопутствующих факторов.

Общие формы кривых амперединамического титрования и их отдельных участков зависит от природы веществ, участвующих в электродных процессах и тесно связанны с химизмом процессов, проходящих в растворе. Особенно интересны АДК с серосодержащими реагентами, способными окисляться на микроаноде, образующими обратимые смешанные пары растворимый O_2/RSH и обладающими широким спектром реакционной способности.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сурова Н.А.

Таврический Экологический Институт, г.Симферополь

Анализ состояния экологических объектов (почвы, воздуха, воды - природной питьевой и сточной, биологического материала - растений и живых организмов), а также пищевых продуктов является важной вехой в

решении проблем охраны окружающей среды. Современные методы анализа, в том числе относящиеся к электрохимическим, отвечают высоким аналитическим требованиям (высокая чувствительность, низкая относительная погрешность, селективность, простота). Практически для контроля всех экологических объектов возможно применять методы инверсионной вольтамперометрии при определении в них таких токсических загрязнителей как тяжелые металлы. Наиболее часто встречаются загрязнения медью, свинцом, кадмием, цинком, ртутью и железом, избыток которого также вреден. Особый интерес в последнее время вызывает анализ биологического материала : растений, насекомых, живых организмов, морских и пресноводных обитателей. Нами была отрабатана методиеа пробоподготовки таких биологических материалов с поледующим определением в них указанных элементов при совместном присутствии методом инверсионной вольтамперометрии на ацетатном фоне. При этом четкие пики указанных элементов проявлялись при различных pH раствора. Для устранения мешающего влияния тяжелых металлов при определении железа добавляли сульфид натрия. Были оценены аналитические сигналы на чувствительность, установлена линейная зависимость интенсивности сигнала от концентрации элементов до 10^{-10} моль/л и оценена погрешность определения $s_r \leq 0,1$.Показана возможность определения этих шести металлов в биологических пробах, когда растения или организмы предварительно сжигали и выщелачивали, а также в различных пробах воды и почве из одной аликвоты.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ САЛИЦИЛОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ С БОРОМ(III)

Сурова Т.В., Иканина Т.В., Булдакова Л.Ю., Табаринцев М.В.

620083 г. Екатеринбург, пр.Ленина,51, УрГУ,
620219, ГСП-145, Первомайская,91, ИХТТ УрО РАН

В качестве аналитического реагента на бор использовали салицилогидроксамовую кислоту (СГК), синтезированную на кафедре органической химии Уральского государственного университета. Методом спектрофотометрии ранее нами было показано, что в водном растворе комплекс B(III) - СГК состава 1:1 образуется в щелочной среде. Исследования взаимодействия гидроксамовых кислот с соединениями бора(III) электрохимическими методами не проводились. В данной работе впервые изучено поведение системы борная кислота - СГК методом ИВ в области потенциалов от 0,4 В до - 2,0 В: варьировали состав, концентрацию, pH, скорость развертки 5 - 50 мВ/с. Использовали полярограф ПУ-1 в производном режиме и графитовый индикаторный электрод. Потенциал пика восстановления СГК при pH=8,9 наблюдали при - 0,78 В, а комплекса - при -0,83 В относительно хлоридсеребряного электрода. Определено число электронов, участвующих в реакции восстановления СГК и салицилогидроксаматного комплекса бора, а также

степень обратимости исследованных систем. Исследования взаимодействия СГК с бором(III) подтверждают образование салицилогидроксаматного комплекса бора состава 1:1 в щелочной среде. Показана возможность использования инверсионной вольтамперометрии постоянного тока с катодной разверткой потенциала для определения малых содержаний бора с помощью салицилогидроксамовой кислоты.

ДРОБНОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ И ДРОБНОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ПОЛОВИННОГО ПОРЯДКА ДИСКРЕТНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

Сухарев А.А., Вяселев М.Р.

(КГТУ им.А.Н.Туполева, Казань)

Дробное интегрирование и дробное дифференцирование половинного порядка (полуинтегрирование и полудифференцирование) занимают важное место при моделировании электродных процессов на индикаторном электроде и повышении информативности получаемых вольтамперограмм.

В настоящее время операция дробного дифференцирования наиболее широко используется в вольтамперометрической измерительной технике для увеличения разрешающей способности вольтамперограмм в аналоговом (впервые предложена Р.Ш.Нигматуллиным) и цифровом виде. Однако время счета и точность выполнения такой операции в цифровом виде (после АЦП прибора) обычно неудовлетворительны. Все это вызывает необходимость разработки простых и более точных алгоритмов численного дробного интегрирования и дробного дифференцирования дискретных сигналов.

Нами на основе перехода на неравномерный шаг получена достаточно простая формула численного дробного интегрирования половинного порядка, использующая дискретные значения подинтегральной функции, определяемые на основе интерполяции двух ближайших значений этой функции в точках с равномерным шагом. Для получения дробной производной половинного порядка данный результат достаточно продифференцировать по одной из формул численного дифференцирования.

Для определения точности алгоритма вычислялась максимальная разность между получаемым аналитически и фактическим результатами выполнения операции численного дробного интегрирования на заданном интервале изменения тестовой функции. При этом замерялось время выполнения операции. В качестве тестовых функций были использованы функции, имеющие аналитическое представление результата дробного интегрирования, и функции, описывающие форму вольтамперометрических кривых. Такая численная проверка алгоритма для выбранных функций показала, что предложенный алгоритм позволяет примерно на два порядка

повысить скорость (или точность) заданной погрешности (или длительности) вычислений по сравнению с обычно используемым способом на основе равномерного шага аргумента.

ФОРМИРОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ.

Тарасенкова И.В., Тураева М.С.

Агрофизический научно-исследовательский институт, С.-Петербург.

Интерес к датчикам растворенных газов определяется расширяющейся потребностью анализа процессов газообмена в почвах, корнеобитаемых средах, в воде, а также перспективами использования датчиков для решения проблем мониторинга систем безопасности и жизнеобеспечения, мониторинга окружающей среды, управления технологическими процессами в сельскохозяйственном производстве и промышленности.

В настоящей работе обсуждается формирование на металлическом электроде чувствительных элементов потенциометрических газовых сенсоров, осуществляемое из водных растворов.

Установлено, что электродный материал, сформированный на молибденовой основе из водных растворов, содержащих соли многоосновных оксикислот в присутствии восстановителей, обнаруживает потенциометрический отклик на растворенный диоксид углерода в открытой электрохимической системе. Сопоставление потенциометрических и вольтамперометрических исследований показало, что хелатный эффект многоосновных оксикислот проявляется в изменении кинетики сопряженных реакций по отношению к потенциалоопределяющей. Торможение неосновных реакций отражается на воспроизводимости стационарного потенциала и электродной функции. Восстановительная среда, по-видимому, ограничивает степень окисления молибдена.

Э.д.с. изготовленных мембранных датчиков растворенного CO_2 с электродным материалом, сформированным в водном цитратсодержащем растворе, имеет линейую зависимость от логарифма парциального давления CO_2 в диапазоне (0,01÷1) кПа с наклоном $\Delta E/\Delta p\ (CO_2)$ = (56 ± 2) мВ. При введении в раствор соответствующих компонентов электродная функция сохраняла стабильное значение (52 ± 2) мВ в течение 65 дней работы.

Формирование электродного материала в растворах молибденсодержащих гетерополисоединений (ГПС) способствовало выявлению чувствительности к растворенному кислороду. В зависимости от концентрации ГПС и органических катионов наблюдали изменение функции $\Delta E/\Delta \lg p\ (O_2)$ от 37 мВ до 56 мВ. Экспериментально подтверждено влияние состава и pH внутреннего буферного раствора на наклон и

воспроизводимость электродной функции, а также на срок службы мембранного потенциометрического датчика растворенного кислорода.

Результаты исследований позволяют предположить возможность управления селективностью газовых датчиков с помощью изменения состава растворов, формирующих сенсорные элементы, а также состава внутренних растворов мембранных датчиков растворенных газов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЖИМА ВЫСОКОВОЛЬТНОГО НАКОПЛЕНИЯ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАВ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ♦

Тарасова В.А., Кирюшов В.Н., Бек Р.Ю.

Институт химии твердого тела и механохимии, г. Новосибирск

Присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) в природных и сточных водах создает определенные трудности для инверсионного вольтамперометрического определения тяжелых металлов. Известны различные способы устранения мешающего влияния ПАВ: мокрое сжигание, уф-облучение, озонирование, γ-облучение, электрохимический метод анодного окисления в присутствии хлорид-ионов.

Ранее нами было показано [1-3], что режим высоковольтного накопления (ВВН) увеличивает скорость осаждения металлов на индикаторном электроде в сотни раз. При этом сохраняются прямолинейные зависимости анодного тока растворения накопленного металла от его концентрации в растворе и времени накопления, а также воспроизводимость аналитического сигнала. В настоящей работе рассмотрена возможность использования режима ВВН для устранения влияния ПАВ на примере определения меди. В качестве модельной системы использовали раствор сульфата меди (0.01 мг/л), серебряный индикаторный электрод, обновляемый срезанием тонкого поверхностного слоя в исследуемом растворе перед каждым определением, и ПАВ различных классов: анионное - сульфорицинат натрия, нейтральное - ОП-10 и катионное - ТАБАХ. Сравнение двух режимов электроосаждения меди: в ИВА (φ = -0,6 В) и в ВВН ($V_н$ = 160 В) показало, что в режиме ВВН влияние ПАВ на величину и форму пика меди(II) значительно меньше (примерно на порядок), чем в режиме ИВА. Другим положительным моментом использования ВВН для анализа ПАВ-содержащих растворов является тот факт, что низкие концентрации анализируемого металла (<0,01 мг/л) - наиболее оптимальная область применения этого режима. Поэтому разбавление анализируемого раствора (часто используемое для устранения ПАВ) в 100 и более раз в режиме ВВН является благоприятным фактором, улучшающим метрологические характеристики метода, в отличие от режима ИВА, для которого существуют концентрационные ограничения.

В работе приведены результаты определения меди(II) в ПАВ-содержащих растворах. Показаны преимущества режима ВВН, по

сравнению с ИВА, как по воспроизводимости и правильности определения, так и по экспрессности анализа.

Литература

1. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П., Тарасова В.А., Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н., Бек Р.Ю.//Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 56.
2. Скворцова Л.И., Тарасова В.А., Александрова Т.П., Бек Р.Ю.//Журн. аналит.химии. 1999. Т. 54. № 4. С. 424.

♦Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ N97-03-33523а.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИВА

Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Рейзова М.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Пробоподготовка является лимитирующей при определении тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в природных водах из-за необходимости устранения мешающего влияния растворенных органических веществ, которое заключается в ингибировании анодных пиков определяемых металлов.

Механизм этого процесса обусловлен возможностью адсорбции органических веществ на поверхности электрода или образованием электрохимически неактивных комплексов с определяемым компонентом.

Целью работы являлось исследование влияния на процесс фотолиза различных окислителей и поиск оптимальных условий фотохимической пробоподготовки для дальнейшего ИВ-анализа вод.

Методика отрабатывалась на ЭДТА, которая обладает способностью образовать прочные комплексы с тяжелыми металлами и относится к трудноокисляемым соединениям.

Фотохимическое окисление проводили под воздействием различных окислителей: перекиси водорода и пероксодисульфат-иона (ПДСА), а также фотокатализатора ионов ртути (II).

Показано преимущество использования ПДСА по сравнению с H_2O_2, заключающееся в увеличении эффективности окисления и отсутствии отрицательного действия избытка ПДСА на вид вольтамперной кривой. Установлены оптимальные концентрация ПДСА и время фотоокисления.

Введение в изучаемую систему, наряду с окислителем, фотокатализатора приводит к образованию светочувствительных комплексов с органическими веществами пробы, что также повышает эффективность пробоподготовки. При концентрациях ПДСА на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ М и Hg (II) – $5 \cdot 10^{-4}$ М время УФ-пробоподготовки составляет 5 мин.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО С РТУТЬЮ (II) ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Алиева Э.Ш.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
350040 Краснодар,ул. Ставропольская 149

Трифенилметановые красители образуют большие органические катионы (R^+), связывающие различные ионы в малорастворимые соединения, которые могут быть использованы для аналитических целей. Кристаллический фиолетовый (КФ) является представителем красителей основного типа.

Нами изучен процесс адсорбции КФ на поверхности стеклоуглеродного электрода для целей инверсионной вольтамперометрии. Измерения проводили в трехэлектродной системе. После оптимизации значений потенциала накопления получены хорошо воспроизводимые аналитические сигналы КФ. Полученная вольтамперная зависимость аналитического сигнала от времени накопления характеризуется кривой с насыщением, что свидетельствует о процессе адсорбции КФ.

Проведены исследования по установлению фонового электролита при формировании аналитического сигнала КФ. Постоянство значений сигнала в циклах: накопление–растворение и накопление–промывка электрода–растворение доказывают образование электроактивного комплекса. Изучение зависимости величины адсорбционного сигнала КФ от pH среды показало, что максимальное значение аналитического сигнала достигается в кислой среде. В щелочной области сигнал КФ резко падает, что связано, по–видимому, с взаимодействием КФ с OH^-–ионами и переходом R^+ в электронеактивную форму.

Таким образом показана возможность адсорбции КФ на электроде из стеклоуглеродного материала, что может быль использовано для адсорбционного вольтамперометрического определения таких неорганических ионов, как Hg^{2+}, Sb^{5+}.

Для установления особенностей комплексообразования проведены спектрофотометрические исследования взаимодействия КФ с галогенидным комплексом ртути (II) в растворе. Исследования в видимой области спектра показали, что КФ имеет максимум поглощения в длинноволновой области, а в процессе комплексообразования происходит подавление оптической плотности. Показано, что ионный ассоциат устойчив во времени и выбрано оптимальное значение pH среды. Методом изомолярной серии установлен состав комплекса, молярный коэффициент светопоглощения. Рассчитан предел обнаружения комплекса, который составил $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ М.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ P- И D-ЭЛЕМЕНТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Трубачев А.В.,Курбатов Д.И.,Шумилова М.А.

Институт прикладной механики и Институт химии твердого тела УрО РАН

Современное состояние вольтамперометрии p- и d-элементов позволяет говорить о качественном скачке в этой области. Создание высокочувствительных электрохимических сенсоров с одновременным повышением селективности определения компонентов анализируемой системы легло в основу стратегии селективной вольтамперометрии малых количеств веществ.

Для обеспечения высокой дифференцирующей функции базового электролита впервые было предложено использование в качестве фоновых компонентов органических растворителей с высокой сольватирующей способностью и неорганических кислот с анионнолигандной составляющей. Установлено, что селективность электровосстановления(окисления) ионов p- и d-металлов в данных условиях существенно возрастает за счет образования ими смешанно-лигандных комплексов различного состава, электрохимически активные формы которых имеют разные вольтамперометрические характеристики. Наибольшая степень селективности достигалась в том случае,когда в электродной реакции участвовали комплексы, отличавшиеся по составу от комплексов,доминирующих в объеме раствора, либо когда молекулы органического растворителя способствовали образованию электрохимически активной комплексной структуры,характерной для данного электронного состояния атома деполяризатора.

Разработаны научные основы расчета оптимальных условий вольтамперометрического определения p- и d-элементов в комплексных минерально-органических фоновых электролитах(КМОФЭ), систематизированы аналитические решения, расширяющие возможности вольтамперометрии с применением КМОФЭ, сформулирован принцип управления селективностью вольтамперометрического определения элементов Ш-У1 групп периодической системы в КМОФЭ.

Даны оценки перспектив развития вольтамперометрии p- и d-элементов с применением КМОФЭ, связанных с реализацией методов "системной селективности", позволяющих избирательно формировать четкие электроаналитические сигналы на катодном и анодном участках циклической вольтамперограммы.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ФТОРИДСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Тураева М.С., Пегова И.А.

Агрофизический научно-исследовательский институт, С.-Петербург

Предложено нетрадиционное применение фторидселективного электрода ФСЭ с монокристаллической мембраной LaF_3 (Eu^{2+}) для обнаружения металлов на поверхности твердых материалов вольтамперометрическим методом.

Ранее нами рассматривалась способность ФСЭ к твердофазным реакциям, потенциал которых зависит от природы контактного металла, а поведение сформированной фазы характеризуется зависимостью потенциал-ток с максимумом тока, связанным с количеством генерированного соединения.

Обсуждается функционирование вольтамперометрического сенсора на базе ФСЭ, который позволяет объединить селективность измерительного средства – ионоселективного электрода и возможности многокомпонентного анализа с помощью техники вольтамперометрии, исключив при этом использование реактивов и водного раствора. Конструкция сенсора представляет собой прижимную двухэлектродную ячейку, где ФСЭ играет роль вспомогательного электрода и электрода сравнения, а анализируемый образец является рабочим электродом. Подложка – токоотвод изготовлена из материалов более электроположительных по сравнению с анализируемыми образцами. Продукты твердофазных процессов не входят в кристаллическую решетку ни кристалла, ни мембраны. Это дает возможность получить несколько десятков вольтамперограмм без специальной обработки поверхности мембраны и провести измерения без разрушения пробы.

Рабочий диапазон потенциалов сенсора определяется электрохимической устойчивостью монокристаллического твердого электролита и находится в пределах от –2,945 В, что соответствует реакции разложения LaF_3 в фазе мембраны, до E >+4 В.

Экспериментально подтверждена возможность одновременной индикации нескольких металлов (например, Pb+Sb, Sn+Bi, Pb+Bi+Ag, Sn+Bi+Ag, Zn+Ag) при последовательном усложнении состава рабочего электрода. В зависимости от соотношения компонентов эффективно использование техники циклической или инверсионной вольтамперометрии.

Обнаружены сигналы хемосорбированного кислорода на границе мембраны ФСЭ с металлом и установлена зависимость потенциалов пиков окисления хемосорбированного кислорода от природы металла.

Особенности вольтамперометрии с ФСЭ:

1. Отсутствие водного или неводного раствора в зоне реакции при исследованииили анализе объекта.

При измерениях не нарушается состав изучаемой твердой фазы, не изменяется поверхность мембраны ФСЭ, не требуются реактивы.

2. Рабочий диапазон потенциалов достигает 7 В, что значительно превышает область рабочих потенциалов в водных и неводных растворах с жидкими и твердыми электродами.

Исследования показали, что Au, Ag, Sn, Bi, Zn, Cd, Hg, Tl, Te, Pb, Bi, Sb можно обнаружить по реакции образования фторидов соответствующих металлов, а Be, Nb, Ta, Cr, Ni, Co, Mo, W, Se - по реакции окисления хемосорбированного кислорода.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ С УЧАСТИЕМ ДОНОРОВ ПРОТОНОВ В ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ РАЗРЯДА

Федорович Н.В.

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра электрохимии

Реакции электровосстановления анионов, в лимитирующей стадии разряда которых участвуют доноры протона (NO_3^-, NO_2^-, BrO_4^-, BrO_3^-, CrO_4^- и другие),

представляют собой новый класс электрохимических реакции. В соответствии с развитой теорией установлено:

1.Скорость реакции возрастает с увеличением протонодонорных свойств доноров протона: H_2O, NH_4^+и H_3O^+

2.Если донор протона (H_3O^+) восстанавливается на электроде, то реакция разряда анионов не протекает. С увеличением катодного потенциала реализуется возможность восстановления анионов с адсорбированными молекулами воды в качестве донора протона

3..В апротонных растворителях (ацетонитриле, диметилформамиде и других) анионы не восстанавливаются

4.Влияние природы электрода на скорость восстановления анионов при медленной стадии электрон-протонного переноса определяется структурой двойного электрического слоя и степенью гидрофильности металлов

5.Органические вещества, образующие на границе металл/раствор двумерные конденсированные слои (адамантанол, камфора и другие) полностью тормозят протекание реакций восстановления нитрат-, бромат-анионов, что обусловлено уменьшением вероятности переноса электрона к разряжающейся частице вследствие увеличения длины туннелирования

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОЛНА ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(II)

Фицев И.М.,* Торопова В.Ф., Будников Г.К.

**Экспертно-криминалистическое управление МВД Республики Татарстан, Отдел специальных исследований, 4200503, г. Казань, ул. Дзержинского, д.19*
Казанский государственный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

Перспективным для повышения чувствительности полярографического анализа является поиск и исследование каталитически активных электрохимических систем. В результате электрохимических реакций в таких системах возникают каталитические токи, и полезный аналитический сигнал детектора заметно возрастает, что позволяет с высокой надежностью и удовлетворительными метрологическими характеристиками определять малые количества веществ, катализирующих электрохимический процесс.

Нами установлено, что при электровосстановлении Fe(III) на ртутном капающем электроде (РКЭ) в ацетатных буферных растворах, содержащих NO_2^--, NH_4^+- ионы и некоторые окси- или аминокислоты, наблюдается появление волны при потенциале -1,0 В.

Изучение зависимостей величины тока от концентрации ионов Fe(III), NO_2^--, NH_4^+- ионов, pH фонового электролита, концентрации лиганда позволяет сделать вывод о каталитической природе волны.

С увеличением концентрации NO_2^- (до 0,35 моль/л) величина тока возрастает, что характерно для каталитического тока. Каталитический ток линеено зависит от концентрации ионов Fe(III) в интервале 0,04–0,5 мкг/мл. Зависимость величины тока от pH имеет вид кривой с максимумом. При увеличении концентрации NH_4^+-ионов до 0,25 моль/л ток возрастает до некоторого предела.

Эти данные позволяют считать, что рассматриваемая волна является каталитической волной водорода. Последнее подтверждается также выделением газа в процессе электровосстановления.

Обсуждена схема процесса, включающая электровосстановление комплекса Fe(III), образование смешанно-лигандного нитрозильного комплекса Fe(II), его протонирование и восстановление на РКЭ с выделением водорода.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Хайрулин Б.К., Давлетчин Д.И.*, Горобец А.И.**, Колбанев А.А.**

Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина; Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики**; ООО «Инфратрон»*

В настоящее время в связи с необходимостью определения следовых количеств различных компонентов, в первую очередь, в экологических объектах в вольтамперометрии в основном развивается инверсионный вариант метода (ИВ). В этом методе определяющую роль в достигаемой чувствительности, повторяемости и воспроизводимости получаемых результатов играет конструкция индикаторного электрода (ИЭ). Она же определяет в большей степени перечень компонентов, которые могут контролироваться методом ИВ. При этом для контроля компонентов, проявляющих электрохимическую активность в отрицательной области потенциалов, применяют статические ртутные ИЭ, обеспечивающие наилучшие метрологические характеристики; амальгомированные ИЭ с серебренной основой и наиболее часто ртутнографитовые ИЭ с основой из стеклоуглерода, углеситалла или пирографита. Для интенсификации процесса накопления используют механическое или электромагнитное перемешивание раствора. Пользуется популярностью способ ИВ с применением вращающегося ИЭ, обеспечивающим большую эффективность накопления, чем при механическом перемешивании раствора. Однако при этом возникает сложность обеспечения надежного электрохимического контакта при вращении ИЭ за счет контактных пружинящих щеток. В связи с этим известны следующие способы улучшения работы подвижных ИЭ: переход к контакту вращающегося ИЭ через ртутный мост, использование качающихся ИЭ или ИЭ с ограниченным углом вращения, при которых электрохимический контакт не нарушается в течении всего времени накопления. Последние два способа обладают высокой надежностью и экологической защищенностью. Для контакта компонентов, проявляющих электрохимическую активность в положительной области обычно используют золотые и золоченые ИЭ стационарные и вращающиеся. Причем надежность работы последних повышается так же при использовании вариантов ИЭ качающихся и с ограничением угла вращения. Последняя конструкция используется в автоматизированной вольтамперометрической системе ПЛС-2А и в варианте ртутнографитового исполнения применяется для определения , например концентраций ионов Cu, Pb, Cd, Ni, Zn в варианте с золоченым ИЭ для контроля ионов As и Hg в водах и пищевых продуктах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Халдеева Е.В., Медянцева Э.П., Шушарина А.Е., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, г. Казань

Расширение использования биосенсоров и иммуносенсоров в современной аналитической практике требует тщательного изучения условий функционирования этих аналитических устройств с целью получения максимального аналитического сигнала. Особое внимание должно уделяться изучению влияния условий на характер протекания биоспецифических взаимодействий (фермента с субстратом, антигена с антителом), от которых зависят специфичность, чувствительность и воспроизводимость определений.

Для выбора наилучших условий функционирования амперометрического иммуноферментного сенсора (ИФС) на основе совместно иммобилизованных холинэстеразы и антител (Ат) для определения антигена (Аг) патогенного гриба Trichophyton rubrum было изучено влияние pH среды и концентрации субстрата - бутирилтиохолин иодида (БТХИ)- (Cs) на характер протекания биоспецифических взаимодействий.

Большое значение имеет возможность использования вольтамперометрических данных для изучения физико-химических параметров биоспецифических взаимодействий. При этом интерпретация зависимости тока от концентрации Аг позволяет не только определить динамический диапазон концентраций, но и установить значения констант связывания иммунного комплекса Ат-Аг. Используя график Скэтчарда, выражающий отношение концентрации связанного и свободного Аг к концентрации связанного Аг, были определены константы связывания: Ka_1= (5.7±0.2)× 10^9 и Ka_2=(3.7±0.2)× 10^{11} моль$^{-1}$. Изучение зависимости тока от времени при различных разведениях Ат (1:20 и 1:50), pH среды (8.03-10.05) и концентрациях субстрата (2×10^{-3}, 1.5×10^{-3}, 1×10^{-3}, 5×10^{-4} М) и интерпретация полученных данных позволили определить вид эффекта, рассчитать значения констант Михаэлиса (Km) и максимальных скоростей (Vmax) ферментативной реакции и выбрать наилучшие условия функционирования ИФС: разведение Ат 1:20, pH 9.05, Cs=2×10^{-3} М. Наблюдаемый при этих условиях вид двухпараметрически рассогласованной активации сохраняется во всем диапазоне определяемых концентраций Аг ($8\times10^{-14}\div 8\times10^{-6}$ мг/мл). При более низких концентрациях субстрата вид активации изменяется в зависимости от концентрации Аг. Так, при высоких (5×10^{-6} мг/мл) и низких (5×10^{-12} мг/мл) концентрациях Аг наблюдается эффект псевдоактивации, а для средних (5×10^{-10} -5×10^{-8}мг/мл) концентраций Аг вид эффекта зависит также от Cs. Кроме того, при Cs=5×10^{-4} М наблюдаемый аналитический сигнал имеет меньшую величину, вследствие уменьшения концентрации электрохимически

активного продукта гидролиза БТХИ в растворе, что менее удобно для проведения определений.

Полученные результаты позволили выбрать условия, обеспечивающие получение максимального аналитического сигнала, что дает возможность использовать предлагаемый сенсор в аналитической практике для решения конкретных задач, в частности, определения Ag Trichophyton rubrum в сыворотке крови человека с целью ранней диагностики грибковых инфекций.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е.

Сочинский научно – исследовательский центр РАН

Рассмотрены электрохимические сенсоры разработанные для автоматического непрерывного определения оксида азота, диоксида азота и гидразина в газовых средах. Для определения каждого азотосодержащего соединения предложены электрохимические сенсоры, которые отличаются природой и материалом рабочего (измерительного) вспомогательного электрода и раствором электролита. Необходимый потенциал для протекания контролируемой электрохимической реакции обеспечивается либо от внешнего источника, либо в режиме гальванического элемента. Если определяемое вещество не электроактивно (например оксид азота), то используют предварительное химическое окисление и определение проводят по продуктам реакции. Для окисления оксида азота до диоксида предложено использовать пероксид водорода, перманганат и бихромат калия, гипохлорид калия, а также различные катализаторы оксидов и металлов (железа, марганца, кобальта, никеля) или их смеси с различными добавками, нанесенными на инертный носитель. Высокая степень окисления (~99%) оксида азота достигнута на катализаторе состоящем из смеси меди, хрома, железа, никеля и кобальта. Для автоматического определения в газовых средах гидразина разработаны электрохимические сенсоры, в которых в качестве рабочего электрода предложено использовать платину, а раствора электролита 2м гидрооксид калия (при положительных температурах). При отрицательных температурах рекомендовано применять водно - органический раствор – 0,5 м перхлорат лития, содержащий 30% воды в диметилформальдегиде. В исследованных растворах электролитов окисление гидразина происходит при потенциалах от 100 до 400 мВ. Конструктивно сенсор представляет собою двух или трех электродную систему. Принцип работы подобных сенсоров основаны на селективной проницаемости гидразина через полимерную мембрану и протекании электрохимической реакции окисления гидразина на рабочем электроде, работающего в паре с вспомогательном. В докладе приведены основные метрологические характеристики разработанных

электрохимических сенсоров, на примере определения азотосодержащих веществ, в различных газовых средах. Изучение метрологических характеристик электрохимических сенсоров на пары гидразина показало, что время готовности составляет 120 сек., время выхода на 95% значение сигнала 180 сек. Линейная зависимость сигнала сенсора от концентрации наблюдается в диапазоне концентраций до 0,5% объема. При воздействии концентрации гидразина свыше 0,75%, время восстановления нормальной работы сенсора возрастает до 300 сек. Подобное объясняется блокированием поверхности полимерной мембраны сенсора парами гидразина.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С ОТКЛИКОМ НА НЕКОТОРЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Харитонов С.В., Горелов И.П.

Тверской государственный университет

Достоинства ионометрического анализа неоспоримы. Это высокая экспрессность и точность в сочетании с возможностями определения как неорганических, так и органических ионов и молекул, простота аппаратного оформления, при приемлемых, в большинстве случаев, сроках службы ионометрических датчиков. В связи с этим не удивительно, что к настоящему времени описано множество различных типов ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения самых разнообразных фармацевтических препаратов с использованием различных вариантов потенциометрического метода.

Целью настоящей работы явилось создание жидкостных (а в некоторых случаях также и с диспергированным в мембранном растворителе ионообменником) типов ИСЭ с откликом на лекарственные препараты (ЛП) дипразин, тримекаин и папаверин, а также исследование и обобщение их свойств. Ранее были описаны ИСЭ на тримекаин и папаверин, где в качестве ионообменников использовались их ассоциаты с гетерополианионом $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ и тетрафенилборат-анионом соответственно.

Для создания пластифицированных диоктилфталатом ПВХ-мембран мы использовали ассоциаты ЛВ с гетерополисоединениями (кремневольфрамовой, кремнемолибденовой, фосфорновольфрамовой и фосфорномолибденовой кислотами), органическими осадителями (пикрат и тетрафенилборат натрия) и комплексными солями (тетраиодомеркурат калия, тетраиодовисмутат калия и соль Рейнеке).

Изучены свойства полученных электродов (как в прямой потенциометрии, так и в потенциометрическом осадительном титровании): крутизна электродной характеристики, линейный диапазон зависимости потенциала от величины pC, влияние pH, время отклика и др. Определены коэффициенты селективности в отношении ряда посторонних ионов и

время жизни ИСЭ. Разработанные электроды использовали для экспрессного ионометрического анализа фармацевтических препаратов.

Таким образом, результаты исследований более 20 ионных ассоциатов ЛВ позволили оптимизировать состав полимерной мембраны с целью улучшения характеристик электродов с откликом на ЛВ как в прямой потенциометрии, так и при осадительном титровании с использованием данных ИСЭ.

В настоящей работе также исследовались процессы модификации поверхности мембран ИСЭ органическими катионами той же природы (тиамин, пиридоксин, димедрол, хинин, анальгин, олендомицин, катионы ЧАС, ПАВ). Механизм модификации связан, в основном, с процессами замещения потенциалопределяющего иона, входящего в состав ионообменника. Установлено, что движущей силой процесса замещения в структуре ионообменника являются электрохимические характеристики ионов (коэффициенты диффузии и подвижности), находящихся в обеих фазах (мембрана - раствор), коэффициенты их распределения между водной фазой и фазой мембранного растворителя, а также степень ассоциации с активной группой ионита.

О ПРЕДЕЛАХ ОБНАРУЖЕНИЯ ПАПАВЕРИН - СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Харитонов С.В., Горелов И.П.

Тверской государственный университет

При описании поведения ионоселективных электродов (ИСЭ) основное внимание уделяют электродноактивному компоненту (ЭАК). Создание новых ИСЭ - это прежде всего синтез ЭАК с требуемыми свойствами, хотя именно мембранный растворитель определяет характеристики ЭАК в мембранной фазе, влияя как на потенциометрические так и на аналитические параметры ИСЭ. Показано [1], что его выбор в некоторых случаях является решающим для достижения заданных свойств ионообменных мембран.

Еще давно было известно, что вклад фактора ионной ассоциации в средах с низкими значениями диэлектрической проницаемости (ДП) весьма существенен [2]. В связи с этим ЭАК, ведущий себя в водном растворе как сильный электролит, в жидкостной ионообменной мембране с низким значением ДП диссоциирует далеко не полностью.

В работе использовали ранее исследованные ионные ассоциаты папаверина с противоионами координационной (неорганической) и органической природы [3], заключенные в пластифицированную диоктилфталатом поливинилхлоридную мембрану. Соединения второго типа с успехом применяются для создания жидкостных мембранных электродов, растворимость ЭАК на их основе в органических растворителях с низкими значениями ДП лучше, чем растворимость ЭАК

первого типа. Хотя ЭАК на основе комплексных анионов имеют, как правило, более высокую молекулярную массу, но после испарения растворителя полимерной связки, при их повышенном содержании в мембране, часто наблюдается образование осадка соли или геля. Понижение концентрации ЭАК приводит к проблемам, связанным с увеличением сопротивления мембраны, более длительным временем установления равновесного потенциала и другими нежелательными эффектами. В отношении папаверин - ИСЭ показано, что в большинстве случаев наблюдается незначительное отличие в значениях величин произведения растворимости ЭАК и констант их диссоциации в мембранном растворителе, а также предложена формула, с помощью которой по данным прямого потенциометрического метода можно оценить величину константы ассоциации ионообменника в среде пластификатора.

Основные допущения теории Сэндблома - Эйзенмана - Уолкера принимали при выводе формул, описывающих НПО ИСЭ жидкостного типа. Нами показано, что в общем случае НПО электродов определяется генерированием потенциалопределяющего иона из мембранной фазы в водную, а также зависит от концентрации ионообменника в мембране, константы ассоциации катиона с активной группой ионита и гидрофобности потенциалопределяющего иона.

Литература

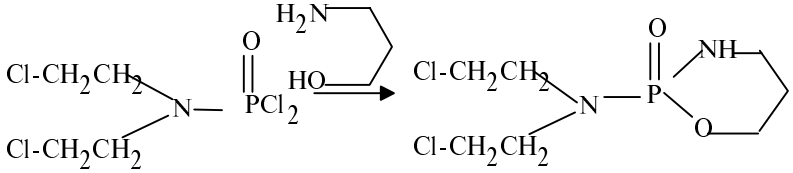
1. R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Ruegg, A. Schmid, U.E. Spichiger, W. Simon // Anal. Chim. Acta.-1994.- vol. 289, N .- pp.1-13.
2. A. D`Arpano, R.M. Fuoss // J. Phys. Chem..-1963.- vol. 67, N 8.- p.1704; 1963.- vol. 67, N 9.- p.1871.
3. Горелов И.П., Харитонов С.В., Никольский В.М. // Уч. зап. ТвГУ.-т.6.-1999.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ДИХЛОРИДА N,N—ДИ(2-ХЛОРЭТИЛ)ФОСФАМИДА

Хмельницкая Е.Ю., Романова О.Б., Сорокина И.К., Григорьев Н.Б.

ГНЦ РФ «НИОПИК»

Дихлорид N,N—ди(2-хлорэтил)фосфамида является ключевым продуктом в синтезе противоопухолевого препарата циклофосфана:



дихлорид N,N-ди(2-хлорэтил) фосфамида

циклофосфан

На полярограммах дихлорида N,N—ди(2-хлорэтил)фосфамида в водно-диметилформамидном растворе хлорида тетраметиламмония

наблюдаются две одноэлектронные необратимые волны, связанные с электрохимическим расщеп-лением связей P-Cl. Первую из этих волн удобно использовать для аналитических целей. Высота этой волны, как в постояннотоковом, так и в переменнотоковом режиме линейно зависит от концентрации в диапазоне 10^{-4}-10^{-3} М. При pH выше 7 происходит гидролитическое расщепление связей P- Cl и вследствие этого исчезает полярографическая активность соединения, так как связи C-Cl в изученных условиях оказались неактивными.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Чвирук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Заверач Е.М., Букет А.И.

Национальный технический университет Украины " КПИ "
252056, Киев, пр. Победы, 37, тел. (044) 4411272

На основе собственных фундаментальных исследований в области электрокатализа, твердых и квазитвердых электролитов [1-5] разработаны принципиально новые электрохимические сенсоры и генераторы газов. Электрохимические ячейки этих сенсоров и генераторов выполнены в виде единых блоков - прессованных таблеток. Электрохимические ячейки в виде жестких таблеток по сравнению с собранными из отдельных элементов более компактны, имеют большую механическую прочность и стабильность во времени, а показатели их работы не зависят от пространственной ориентации, транспортной тряски и вибрации.

Индикаторные электроды разработанных сенсоров обычно представляют собой токопроводящий газопроницаемый коллектор из порошка титана фракцией 10-50 мкм, к которому примыкает слой электрокатализатора в смеси с твердым протонным или квазитвердым электролитом. С индикаторным электродом граничит слой твердого электролита с полимерным связующим. Последующие слои выполняют функции вспомогательного электрода двухэлектродной или электродов сравнения и вспомогательного трехэлектродной ячейки. При усилии прессования, превышающем порог текучести титана, формируется прочный металлический каркас, в котором твердый электролит и электрокатализатор образуют непрерывный кластер, обладающий ионной и электронной проводимостью с развитой трехфазной границей раздела газ-электрокатализатор-электролит.

При использовании в качестве твердых электролитов низкотемпературных протонников возможно создание сенсоров для определения газовых компонентов, окисление и восстановление которых протекает соответственно с образованием или потреблением протонов. На таких же принципах действует созданная модификация сенсоров с

квазитвердыми электролитами в виде гидрофильных матриц, пропитанных растворами соответствующих электролитов.

Конструктивно сенсор представляет собой пластиковый корпус, в который вмонтирована электрохимическая ячейка. С одной стороны корпуса расположено диффузионное окно, через которое определяемый газ поступает из окружающего воздуха на индикаторный электрод, а с другой - металлические разъемы для подсоединения измерительных или регистрирующих устройств.

На основе квазитвердых электролитов разработаны электрохимические генераторы газов для поверки или тестирования газоаналитических приборов. Создание миниатюрного генератора хлора позволило конструктивно объединить сенсор и генератор хлора в единый блок. В обычном режиме блок действует как сенсор, а в режиме диагностики на генератор подают импульс тока для получения количества хлора, достаточного для определения чувствительности и быстродействия сенсора и диагностики всей системы в целом. Сенсорный блок создан впервые и его использование позволило внедрить на ряде промышленных производств рассредоточенные системы определения аварийных выбросов хлора с дистанционной диагностикой в автоматическом режиме.

На аналогичных принципах созданы сенсоры для определения в воздушной среде кислорода, водорода и ряда токсичных газов. Сенсоры унифицированы по габаритным размерам, контактным разъемам, размерам диффузионных окон и ряду эксплуатационных характеристик. Масса сенсоров составляет 22 г при их высоте 20 и диаметре 26 мм.

Основные технические характеристик унифицированной серии сенсоров приведены в таблице.

Газ	Минимальный и максимальный диапазон, ppm	Быстродействие сенсора, $\tau_{0.9}$, с	Разрешающая способность, ppm
O_2	0 - 30 %	< 10	0,1%
H_2	0 - 500;0 – 2500	< 40	10
NH_3	0 - 20;0 – 5000	< 60	1
Cl_2	0 - 5;0 – 2500	< 40	0,05
O_3	0 - 2;0 - 100	< 30	0,05
HCl	0 - 10;0 - 200	< 100	0,5
CO	0 - 100;0 - 2500	< 30	1
H_2S	0 - 10;0 - 1000	< 30	0,2
SO_2	0 - 100;0 -1000	< 30	1
NO	0 - 20;0 - 2500	< 20	1
NO_2	0 - 10;0 - 1000	< 20	0,1
HF	0 - 10;0 - 200	< 100	0,3

Сенсоры работоспособны при температуре окружающей среды от минус 30 до плюс 50 ^{0}C и относительной влажности воздуха 20-98%. Отклонение сигналов сенсоров от линейности не превышает 3% от полной шкалы, срок службы - три года.

Сенсоры могут эксплуатироваться в диффузионном режиме или с побудителями расхода воздуха в персональных и стационарных газоанализаторах, системах постоянного мониторинга воздушной среды. Накоплен опыт промышленной эксплуатации созданных сенсоров в Украине, Российской Федерации и других странах.

Литература

1. Чвирук В.П., Линючева О.В.// Электрохимия - 1994 - Т.30 - С. 764-773
2. Чвирук В.П., Линючева О.В.//Электрохимия-1996 - Т. 32 - С. 1212 - 1220
3. Chviruk V.P., Linucheva O.V., Buket A.I.// Electrochim. Acta - 1997 - V. 42 - P. 3155 - 3165
4. Kroll A.V., Chviruk V.P.//Sensors and Actuators - 1995 - V. 24 - P. 320-322
5. Чвирук В.П., Линючева О.В., А.Н. Кушмирук, С.В. Нефедов, Е.М. Заверач, Букет А.И. Вопросы химии и химической технологии. Спец. выпуск (электрохимия), Днепропетровск, в. 1, 1999, с. 359-361

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И СЕНСОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Чвирук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Букет А.И., Заверач Е.М.

Национальный технический университет Украины " КПИ "
Киев, пр. Победы, 37, тел. (044) 4411272

В газовых сенсорах для определения токсических примесей в воздушной среде обычно используются каталитически активные электроды в виде высокодисперсных порошков или тонкослойных покрытий из платины или других драгоценных металлов.

Разработана методика изготовления электродов электрохимических сенсоров в виде пористой основы с развитой поверхностью из инертного электропроводного материала. На поверхности этого материала формируют пленки каталитически активных оксидов следующих металлов: Mn, Co, Pb, Sb, Ru, Pt или их композиций. В качестве пористой основы с развитой поверхностью использованы прессованные структуры из порошков Ti, Zr, Nb и Ta. Исследованы каталитические свойства, кинетика и механизм электродных реакций на отдельных оксидах и их композициях. Установлено, что сформированные оксидные покрытия характеризуются высокой удельной поверхностью и вследствие капиллярной конденсации паров воды в условиях реальной влажности атмосферного воздуха приобретают заметную ионную проводимость. Данный эффект использовался для создания сенсоров NH_3, O_3, O_2, Cl_2, HCl, HF, H_2S, CO, H_2, SO_2, NO_2 на основе твердых и квазитвердых электролитов с газодиффузионными электродами.

Под действием газовых примесей в воздухе сенсоры генерируют токовый сигнал, величина которого прямопропорциональна концентрации газа в воздухе. Сенсоры работоспособны в интервале температур от -30 до $+50^0$Си относительной влажности атмосферного воздуха 25 - 95 %. Линейность сигнала составляет 3% от полной шкалы, дрейф сигнала не

превышает 5% за 6 месяцев, температурный коэффициент менее 1% на 1 ^{0}C. Подача анализируемого газа может производиться как в диффузионном режиме, так и побудителями расхода. Сенсоры монтируются в стандартных корпусах высотой 17 и 20 мм и диаметром 26 и 20 мм. Вес сенсора 20 г, срок службы 3 года. Данные сенсоры совместимы с другими электрохимическими сенсорами, имеющимися на мировом рынке и могут быть использованы как в портативных, так и стационарных газоанализаторах для контроля примесей в воздухе промышленных и сельскохозяйственных предприятий, определения газовых утечек, мониторинга воздуха, в системах безопасности, противопожарной защиты, для медицинских и других целей.

Разнообразие используемых каталитически активных электродов позволяет производить сенсоры с более высокими быстродействием, селективностью, разрешением и сроком службы по сравнению с известными решениями.

На представленных рисунках демонстрируются принципы действия и технические показатели сенсоров и сенсорных блоков.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ РУБЕАНОВОДОРОДОЙ КИСЛОТЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Чеботарёв В.К.,Петров Б.И.,Вяткина Н.Г.,Щербакова А.Е,. Мосунова Т.В,.Парнева Л.В.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул.

Рубеановодородная кислота (РВК) является серосодержащим органическим реагентом и образует прочные внутрикомплексные соединения со многими сульфидобразующими ионами металлов. Реагент широко использовался в спектрофотометрических методах анализа и одним из первых органических серосодержащих реагентов стал применяться как потенциометрический титрант. Ионы Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+} титровались спиртовыми растворами РВК в сильно– и слабокислых средах, ионы Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} в щелочной среде в присутствии следующих лигандов: аммиак, соли винной и лимонной кислот, что повышает избирательность определений.

В кристаллическом состоянии реагент находится в тионной форме, а в растворах в тион–тиольной формах, причём, сдвиг равновесия в сторону тиольной формы происходит в большей степени в щелочной среде:

$$H_2N{-}CS{-}CS{-}NH_2 \rightleftharpoons H_2N{-}CS{-}CSH{=}NH \rightleftharpoons NH{=}CSH{-}CSH{=}NH$$

I II III

тионная форма тион–тиольная форма тиольная форма

Наиболее реакционной формой РВК является тиольная форма реагента, присутствующая в наибольшей степени в щелочных и этанольных

растворах. В потенциометрических титрованиях ранее использовались только этанольные растворы реагента. Наши исследования показали, что наибольшие скачки потенциала возникают при использовании щелочных и спиртовых растворов реагента, а наименьшие — сернокислотных растворов, что повышает фактор избирательности определений. Растворы готовились на концентрированной серной кислоте, так как в ней наблюдалась наибольшая растворимость реагента.

Все потенциометрические исследования проводились с использованием индикаторного электрода из серебра, который до точки эквивалентности (т. э.) при титровании «своих» ионов (Ag^+) действует как электрод I рода — Ag^+ / Ag, а при определении «чужих» ионов — как электрод III рода – Me^{n+}/MeRn, Ag_2R,Ag , за т. э. — как электрод II рода — R^-/Ag_2R,Ag. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод.

Выявлена возможность индивидуального определения ионов $Ag^{+,}$ Hg_2^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+},Ni^{2+}, Te(IV), Cd^{2+}, Pb^{2+}. Избирательность определений выше, чем при использовании спиртовых растворов реагента. Преимуществом является возможность титрования ионов в кислых средах.

АНТИПИРИЛРУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА – НОВЫЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ ТИТРАНТ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА И ПАЛЛАДИЯ

Чеботарёв В.К., Петров Б.И., Щербакова Л.В., Агеева М.В.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул.

Производные пиразолона – антипирин, диантипирилметан и его гомологи, а также их серусодержащие аналоги – тиопирин и его производные нашли широкое применение в аналитической химии. Они использованы для экстракционного выделения и экстракционно–фотометрического, атомно–адсорбционного определения мягких катионов. Эксперимент показал малую избирательность данных реагентов в титриметрических методах. С целью расширения возможностей серусодержащих производных пиразолона и применения указанных соединений в потенциометрии синтезирован новый реагент – антипирилрубеановодородная кислота. Для идентификации полученного соединения определена молекулярная масса продукта криоскопическим методом. Полученная в результате эксперимента молекулярная масса составила 306,58; расчётная – 306,43.

Для изучения взаимодействия антипирилрубеановодородной кислоты (Ant–РВК) с халькофильными ионами металлов использовали её щелочной раствор. Концентрация щёлочи оказывает большое влияние на устойчивость раствора реагента во времени и величину скачка потенциала индикаторного электрода. Рабочий раствор реагента готовили на 0,1М растворе щелочи.

Потенциометрический метод определения серебра и палладия основан на образовании малорастворимых простых или комплексных окрашенных соединений с реагентом. Для этого исследованы зависимости потенциалов различных индикаторных электродов из металлов – Ag, Au, Pt, W, Pd, Cu, Sb от концентрации изученных ионов и реагента (концентрации $1\cdot10^{-5}$ – $1\cdot10^{-4}$ М). Установлено, что максимальная разность потенциалов наблюдалась на электродах из Ag, Pt, Au и Pd. Дальнейшие исследования проводили с индикаторным электродом из серебра и хлорсеребряным электродом сравнения. При определении ионов серебра индикаторный электрод до точки стехиометричности (т.с.) действует как электрод I рода и образует электрохимическую систему Ag^+/ Ag. За т.с. образуется система

R /AgR,R и электрод из серебра действует как электрод II рода. При титровании ионов палладия до т.с. электрод из серебра образует электрохимическую систему Pd^{2+} / [PdR_n] , [AgR],Ag и действует как электрод III рода, за т.с. образуется система R/ [AgR],Ag, т.е. электрод из серебра функционирует как электрод II рода.

Определены оптимальные условия потенциометрических титрований ионов Ag^+, Pd^{2+}. Интервалы кислотности, созданные раствором серной кислоты или гидроксида натрия равны соответственно $2{,}0\cdot10^{-3}$ – 3,3; $4{,}0\cdot10^{-3}$ – 3,3; моль/л; минимальные определяемые концентрации $(1{,}47 – 14{,}49)\cdot10^{-5}$; $(0{,}57 – 2{,}63)\cdot10^{-5}$; моль/л соответственно. Данные методики апробированы на реальном объекте – зубном серебряно–палладиевом сплаве ПД–190. Погрешность определения не превышает 1%.Методики отличаются экспрессностью и селективностью.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ, ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Чеботарёв В.К., Чигиринцев В.Д., Краев Ю.К., Петров Б.И., Вайгант Н.Е., Щербакова Л.В., Воронкина И.В., Невская Н.В., Парнева Т.В., Мосунова А.Е.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул.

Прогноз в различных областях человеческих знаний всегда ценился очень высоко и стимулировал развитие науки. В области химии, в частности аналитической, развитие теоретических знаний, использование ЭВМ позволяют в настоящее время найти подходы к прогнозированию использования аналитических реагентов в различных методах анализа. Весьма актуально прогнозирование использование в самых распространённых методах анализа – титриметрии, в частности в потенциометрическом титровании [1–4].

Прогнозирование в потенциометрическом анализе и других титриметрических методах позволяет предварительно, не проводя эксперимента, рассчитать оптимальные условия и метрологические

характеристики методик, т.е. спрогнозировать саму методику титрования. Прогнозирование методик титрования индивидуальных веществ позволяет:

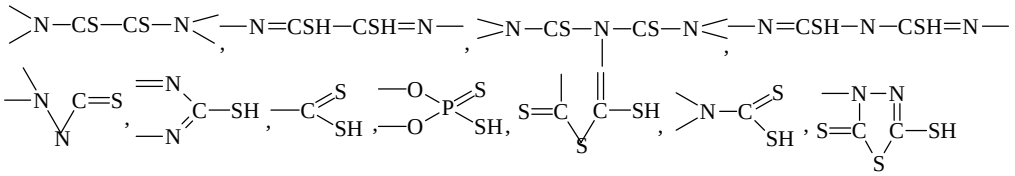
1. Определить возможность использования данного реагента для индивидуального титрования различных веществ.
2. Раскрыть полные возможности уже известных и новых реагентов.
3. Выявить возможности направленного синтеза реагентов исследуемого класса с нужными аналитическими свойствами.
4. Определить оптимальные границы концентраций титранта и определяемого компонента.
5. Определить возможную погрешность анализа.
6. Значительно сократить время на исследование различных титрантов [5].

Прогнозирование методик титрования многокомпонентных смесей позволяет:

1. Рассчитать ряды прочности (последовательности титрования) всех компонентов, дающих малорастворимые или прочные комплексные соединения.
2. Определить возможность использования любого реагента для титрования двух – и многокомпонентных смесей.
3. Раскрыть полные возможности уже известных и новых реагентов для титрования многокомпонентных смесей веществ.
4. Определить возможные ошибки определений.
5. Вести направленный синтез реагентов с нужными свойствами для титрования многокомпонентных смесей и т.д.

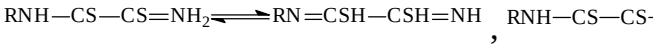
Выведены уравнения для расчёта степеней протекания индивидуальных аналитических реакций и степени протекания реакций смеси двух веществ с используемым титрантом в точках эквивалентности (т. э.) [5]. Они используются в качестве критериев прогнозирования методик титрования индивидуальных веществ и их смесей.

Направленно синтезировано более 100 серосодержащих органических реагентов – титрантов с тионной =S, тиольной —SH и тион – тиольной группами, соединённых через углерод, фосфор и далее через азот, кислород, серу:



и т.д.

I. Производные рубеановодородной кислоты моно –и дизамещённые:



II. Производные дитиокарбаминовой кислоты: $RNH–CS_2H$,R_2NCS_2H

III. Производные дитиоугольной кислоты: $R\text{-}O\text{-}CS_2H$

IV. Производные дитиофосфорной кислоты: $(RO)2PS_2H$

V Другие серосодержащие реагенты: производные 2,5–димеркапто–1,3,4–тиодиазолона (висмутолы), пиразолона, меркаптохинолина, 2,4–дитиобиурет, меркаптопиримидин и т.д.

По реакционной способности реагенты располагаются в следующем порядке: производные рубеановодородной кислоты, ди– и монозамещённые производные дитиокарбаминовой кислоты, производные дитиоугольной и наименее реакционно-способными являются производные дитиофосфорной кислоты.

Определены более 400 констант равновесия реакций реагентов с сульфидобразующими ионами [6]. Реакционная способность в каждом классе реагентов направленно регулировалась введением различных радикалов в молекулы реагента. Проведён прогноз возможности использования реагентов в потенциометрическом титровании и других титриметрических методах анализа, который подтверждён литературными данными и экспериментом.

Исходя из свойств серосодержащих реагентов, прочности их комплексов с сульфидобразующими ионами, свойств различных материалов, используемых для создания электродов, проведён прогноз выбора индикаторных электродов. Наиболее подходящими индикаторными электродами являются электроды из Hg, Ag, Pd, Pt, Au, ионоселективные электроды на основе сульфидов серебра, ртути и углеродсодержащих материалов. Прогноз выбора индикаторных электродов полностью подтверждён экспериментально. Использование реагентов различных классов и различных производных каждого класса позволило спрогнозировать и создать высокоизбирательные и точные методики.

Литература

1. Чеботарёв В.К., Чеботарёва А.И., Иванова З.И. // Матер. докл. научно–техн. конф. по методам анализа. Сверловск, 1972. С.126–127.
2. Чеботарёв В.К., Воронкина И.В., Краев Ю.К. // Тез. докл. Межгосуд. конф. «Пробл. препод. анал. химии. Екатеринбург,1993. С. 132–134.
3. Худякова Т.А., Арбатский А.П. Кислотно–основные свойства электролитов и критерии их анализа. М.: Химия,1988. С. 31–42.
4. Булатов М.И. Расчёты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия,1984. С. 59–70, 119–124.
5. Chebotarev V.K., Kraev Y.K, Voronkina I.V. and other.// Talanta. 1998.47.P.1043–1051.
6. Чеботарёв В.К., Атюхова Н.Н., Марьянов Б.М.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1968. т.31,№9. С. 108–113.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДВУХ ФОРМ ОСАДКА МАЛОРАСТВОРИМОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНИОНОВ

Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

Экспериментально показано, что при электрохимическом концентрировании анионов в виде малорастворимых солей на поверхности металлического электрода из сильно разбавленных растворов возможно образование двух форм осадка этих соединений: адсорбционного слоя соединения и кристаллических зародышей малорастворимой соли. Рост количества первой формы осадка ограничивается образованием завершенного монослоя соединения, рост количества второй формы осадка приводит к образованию на электроде пористой фазовой пленки малорастворимого соединения.

В работе проведено теоретическое рассмотрение этих процессов. При построении модели использован подход к проблеме, аналогичный подходу, предложенному Х.З. Брайниной для рассмотрения образования двух форм осадка металла на поверхности индифферентного электрода. Модель процесса предполагает:

1) общая скорость осаждения определяется стационарной конвективной диффузией анионов к поверхности электрода;

2) образование адсорбционного слоя соединения происходит как электрохимическая реакция, протекающая непосредственно на поверхности электрода по схеме:

$$zMe + A^{z-} \rightarrow MeA + ze;$$

3) образование кристаллических зародышей малорастворимой соли происходит путем перехода катиона металла в раствор с последующим осаждением соли на поверхности электрода по схеме:

$$Me \rightarrow Me^{z+} + ze$$

$$Me^{z+} + A^{z-} \rightarrow MeA\downarrow$$

4) эти два процесса могут протекать параллельно и являются конкурирующими.

Получена и решена система уравнений, описывающих эти процессы. Расчеты показали, что при определенных условиях количество первой формы осадка с ростом концентрации анионов в растворе или продолжительности предварительного электролиза стремится к некоторому постоянному значению, количество второй формы осадка возрастает с увеличением этих параметров. Отмечено соответствие совокупности экспериментальных результатов с результатами теоретических расчетов.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЛЕНКИ МАЛОРАСТВОРИМОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО И ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОДОВ В УСЛОВИЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С.

Тюменский государственный нефтегазовый университет, г. Тюмень

Если на электроде образована фазовая пленка малорастворимого соединения, полностью покрывающая его поверхность, то дальнейший процесс ее роста обязательно будет включать в себя стадию массопереноса частиц сквозь пленку. С увеличением толщины пленки возможно уменьшение скорости ее роста, зависимость количества образовавшегося на электроде соединения от концентрации определяемых ионов становится нелинейной. Необходимо отметить, что эта особенность неоднократно отмечалась в экспериментальных работах.

В настоящей работе с единых позиций проведено теоретическое рассмотрение процессов образования и роста фазовой пленки малорастворимого соединения для двух случаев: электрохимического концентрирования анионов на металлическом электроде и ионов металла переменной валентности на индифферентном электроде.

В обоих случаях модель процесса учитывает перемещение границы пленка-раствор и включает в себя следующие стадии:

1) квазистационарную конвективную диффузию частиц (анионов или катионов металла переменной валентности) в растворе к поверхности растущей пленки;

2) электроокисление металла электрода или катиона металла переменной валентности;

3) быструю химическую реакцию образования малорастворимого соединения;

4) диффузию частиц того или иного вида сквозь растущую пленку.

Получены, решены и проанализированы уравнения, описывающие совокупности этих процессов.

Показано, что при малой толщине пленки, когда процесс находится во внешней диффузионной области, имеет место линейная зависимость количества образовавшегося на поверхности электрода соединения от концентрации и времени предварительного электролиза. С увеличением количества соединения на электроде наблюдаются отклонения этих зависимостей от линейного закона, связанные с переходом процесса во внутреннюю диффузионную область. Получены выражения, позволяющие провести оценку величины линейного участка кривой q(C), пригодного для аналитических целей. Выражения содержат параметры предварительного электролиза и характеристики малорастворимой пленки. Показано, что чем меньше время электроосаждения, больше толщина диффузионного слоя и

больше эффективный коэффициент диффузии частиц в пленке, тем больше величина линейного участка кривой q(C) .

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А.

Томский политехнический университет

Известно, что одним из эффективных методов очистки поверхности полупроводниковых пластин кремния, используемых в микроэлектронике, является их обработка в электрохимически активированных растворах серной кислоты. Однако, механизм этого процесса недостаточно изучен.

Показано, что в активированных растворах серной кислоты образуется активный кислород при разложении пероксосерных кислот на поверхности кремниевых пластин либо в виде атомарного кислорода, либо, возможно, в виде молекулярного синглетного кислорода. Кислород расходуется на окисление восстановителей (металлов, неметаллов, органических веществ), которые всегда присутствуют на поверхности пластин.

Метод инверсионной вольтамперометрии использовали для контроля концентрации кислорода в активированных растворах в процессе очистки полупроводниковых пластин. Полученные зависимости расхода кислорода (X_{02}, мг/л) от времени носят экстремальный характер (максимум). Процесс изменения концентрации прореагировавшего кислорода от времени связан как с образованием кислорода вследствие распада пероксосерных кислот на поверхности кремниевых пластин, так и с расходованием кислорода на окисление восстановителей на поверхности пластин.

Для описания процесса очистки выбрана модель процесса расхода и образования кислорода в форме уравнения наиболее точно описывающего все экспериментальные данные:

$X_{02} = X'_{02} + X''_{02} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t))$,

где X'_{02} – фоновый расход кислорода,

X''_{02} – исходная приведенная концентрация кислорода в растворе (t = 0),

k_1 – константа скорости образования кислорода (c^{-1}),

k_2 - константа скорости расхода кислорода на окисление восстановителей (c^{-1}).

Математическая обработка результатов эксперимента методом Давидона- Флетчера-Пауэлла (DFP) по приведенному уравнению показала, что k_1 не зависит от условий проведения очистки поверхности, является постоянной величиной и составляет 0,024 c^{-1}. Что касается константы скорости расходования кислорода k_2 на очистку поверхности Si-пластин, то она различна при разных концентрациях активного кислорода в растворе и

для разных пластин. Эта величина зависит от природы восстановителей на поверхности пластин. Предельная концентрация расхода кислорода зависит от количества восстановителей на поверхности.

Предложенная математическая модель достаточно точно описывает полученные экспериментальные данные процесса очистки поверхности Si-пластин в активированных растворах серной кислоты и может быть использована для управления процессом очистки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Чмиленко Ф.А.,.Коробова И.В,.Даниленко Л.Н, Портретный В.П.

Днепропетровский государственный университет

Показана возможность определения катионного полимерного поверхностно-активного вещества (КППАВ) в водных и промышленных технологических растворах методами вольтамперометрии и потенциометрии. Исследуемый КППАВ – полисульфонилпиперидинилметиленгидроксид (ПСПМГ) относится к классу четвертичных аммониевых полимерных оснований.

Изучена возможность вольтамперометрического определения ПСПМГ по угнетению предельных токов при разряде ионов гексацианоферрата железа (III). Использовали платиновый вращающийся электрод с обновляемой поверхностью. Установлена линейная зависимость Iпр. от концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$,а также зависимость Iпр. от $C_{ПСПМГ.}$ Установлено, что зависимость Iпр. – $lgC_{ПСПМГ}$ является линейной в интервале концентраций ПСПМГ 0,04 – 0,32 мг/мл.

Для определения ПСПМГ с помощью амперометрического титрования предложено в качестве титранта использовать раствор тетраиодомеркурата калия, который образует с ПСПМГ осадок. Тетраиодид ртути(II) легко восстанавливается на неподвижном платиновом электроде, при потенциале 0,3 В относительно насыщенного каломельного электрода. Оптимальное значение pH 5,2-5,8. Показана возможность как прямого так и обратного амперометрического титрования растворов промышленного электролита цинкования, содержащих ПСПМГ. Предел обнаружения – $2,5\ 10^{-4}$ г/л, $S_r = 0,09$.

Для определения ПСПМГ в промывных водах предложен ионоселективный электрод (ИСЭ) мембранного типа. Измерение э.д.с. вели относительно хлорсеребрянного электрода сравнения (1М) типа ЭВЛ-1М3. В качестве электродноактивного вещества использовали соединение ПСПМГ-HgI_4^{-2} в соотношении 1:4. Установлена линейная зависимость э.д.с. - $lgC_{ПСПМГ}$ в диапазоне концентраций $1–1\cdot10^{-6}$ г/л. Крутизна электродной функции составляет 21 мВ/декаду, что связано со взаимодействием ПСПМГ как многозарядного катиона. Оптимальная величина pH исследуемых растворов равна 5,5. Коэффициенты селективности

определяли методами фиксированного мешающего иона и изопотенциальной точки. Для предложенного ИСЭ коэффициенты селективности в присутствии синтетических моющих средств (СМС) «Лотос» составили $3{,}90 \cdot 10^{-2}$ (метод фиксированного мешающего иона), $3{,}98 \cdot 10^{-2}$ (метод изопотенциальной точки), а в присутствии СМС «ОМО» $6{,}30 \cdot 10^{-2}$ (метод фиксированного мешающего иона). Время жизни электрода 2 месяца

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ, В ПРОТОЧНОМ АНАЛИЗЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Шайдарова Л.Г.*,Зарипова С.А.*,Фомин А.Ю.*,
Будников Г.К.*,Фицев И.М **

**Казанский государственный университет, 420008, г. Казань, ул.Кремлевская,18*
***Экспертно-криминалистическое управление МВД Республики Татарстан, Отдел специальных исследований, 420503, г.Казань, ул.Дзержинского, 19*

Одним из перспективных направлений электроаналитической химии является вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ). Особого внимания заслуживают электроды на основе переносчиков электронов.

Представляет интерес использование электродов с электрокаталитическими свойствами в качестве детекторов в проточных методах анализа (ПМА). Разработка таких ХМЭ в сочетании с методологией и принципами ПМА позволяет не только существенно повысить чувствительность определений, но и расширить круг анализируемых органических соединений.

Известно, что сульфигидрильные и тиокарбонильные соединения окисляются на угольно-пастовом электроде (УПЭ) необратимо и с большим перенапряжением. Эффект перенапряжения уменьшается при введении в пасту редокс-медиаторов.

Установлено, что металлофталоцианины, иммобилизованные в состав УПЭ, проявляют каталитическую активность при электроокислении цистеина, тиомочевины и карбатиона. В большей степени каталитический эффект проявляется на электродах, модифицированных комплексами Fe (II) и Co (II). При электроокислении этих соединений на ХМЭ фиксировали заметное увеличение тока пика, а также уменьшение эффектов перенапряжения. Электрохимический сигнал регистрировали в области потенциалов, характерной для электроокисления металлокомплекса.

Рассматриваемые каталитические системы были использованы в проточном анализе органических соединений. Электрохимическое детектирование осуществляли в проточной трехэлектродной электрохимической ячейке (v= 200 мкл).

Изучена зависимость каталитического тока рассматриваемых систем от гидродинамических параметров проточной системы. При электроокислении карбатиона интенсивность сигнала зависит от скорости потока (*u*) и проходит через максимум в интервале 2,0-3,0 мл/мин. В случае электроокисления цистеина и тиомочевины на ХМЭ сигнал сначала возрастает, а затем при *u* > 3 мл/мин достигает постоянной величины.

Результаты метрологической обработки указывают на удовлетворительную воспроизводимость аналитического сигнала в проточной системе. Вероятно, в проточных условиях продукты электрохимических реакций не успевают адсорбироваться на поверхности электрода.

Условия проведения проточно-инжекционного анализа (ПИА): E = 0,80 В, *u* = 3 мл/мин, *v*= 800 мкл. Интенсивность сигнала ПИА от концентрации субстратов линейна в интервале 1.10^{-3}- $1.1.0^{-7}$ моль/л. Производительность ПИА ~ 60 проб/час

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕНОСЧИКОВ ЭЛЕКТРОНОВ В СИСТЕМЕ ХОЛИНЭСТЕРАЗА - БУТИРИЛТИОХОЛИН ИОДИД

Шайдарова Л.Г., Фомин А.Ю., Медянцева Э.П., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, 420008, г. Казань, ул.Кремлевская,18

В настоящее время в аналитической химии все чаще применяются ферментативные реакции. Это связано с тем, что ферментативные реакции обладают высокой специфичностью. Сочетание ферментативных реакций с электрохимическим способом детектирования аналитического сигнала позволяет разработать чувствительные и экспрессные способы определения различных биологически активных соединений.

Одним из продуктов гидролиза бутирилтиохолин иодида (БТХИ) в присутствии холинэстеразы (ХЭ) является тиохолин (RS^-) иодид, электрохимическая активность которого используется для детектирования этой ферментативной системы.

При электроокислении продуктов холинэстеразного гидролиза БТХИ на графитовом электроде регистрируемый электрохимический сигнал при E ~ 0.60 В соответствует окислению тиохолина до дисульфида, при этом иодид-ион участвует в электродном процессе в качестве медиатора электронов.

Химически модифицированные электроды на основе переносчиков электронов также могут быть использованы в системе ХЭ - БТХИ.

Установлено, что угольно-пастовые электроды (УПЭ), модифицированные металлофталоцианинами (МРс) дают каталитический отклик при электроокислении тиохолина. В большей степени каталитический эффект проявляется на электродах, содержащих комплексы

Fe (II) и Co (II). При использовании УПЭ на основе комплексов Fe (II) электрокаталитический сигнал регистрируется при E = 0.75 В, а для электрода на основе Co (II) - при E = 0.70 В. Электродная реакция включает образование комплекса M(III)Pc, участвующего в окислении тиола с регенерацией исходной формы комплекса:

$$M(II)Pc \rightleftarrows M(III)Pc + e; \quad M(III)Pc + RS^- \rightarrow M(II)Pc + 1/2\ RSSR$$

Подобный каталитический эффект установлен при использовании электрода, модифицированного губчатым осмием. Электрокаталитический сигнал наблюдается при E = 0,75 В. В качестве переносчика электронов в этом случае выступают оксиды осмия:

$$Os(III) \rightleftarrows Os(IV) + e; \quad Os(IV) + RS^- \rightarrow Os(III) + 1/2\ RSSR$$

Электроды на основе переносчиков электронов позволяют повысить чувствительность определений субстратов и эффекторов ХЭ. При определении БТХИ аналитический сигнал увеличивается с ростом pH, поэтому в качестве фонового электролита использовали фосфатный или боратный буфер с pH > 7.

При определении ионов тяжелых металлов для увеличения растворимости всех форм металлов использовали аммиачный буферный раствор с pH > 8. Линейная зависимость величины электрохимического сигнала от концентрации БТХИ наблюдается в интервале (1.10^{-5}-1.10^{-3}) моль/л. Ионы тяжелых металлов (Cu,Cd, Zn) можно определять на уровне(1.10^{-9}-1.10^{-8}) моль/л.

САЛИЦИЛАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ТЕТРААМИНОФТАЛОЦИАНАТА МЕДИ (II)

Шведене Н.В*., Лейзерович Н.Н.*, Алпатова Н.М.,
Овсянникова Е.В., Томилова Л.Г*

** Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова.*
*** Институт электрохимии им. А.М.Фрумкина*

Традиционная конструкция ионоселективных электродов подразумевает введение активного компонента в гидрофобную мембрану, которая в большинстве случае представляет собой пластифицированную поливинилхлоридную матрицу. В последние годы появились сведения о потенциометрических датчиках, полученных электроосаждением тонкой полимерной пленки активного компонента на проводящей поверхности. Такой подход обладает рядом преимуществ, в частности позволяет исключить эффекты, связанные с природой полимерной матрицы и пластификатора, а также в большинстве случаев обеспечить значительное время жизни электрода за счет прочного удерживания ионофора на поверхности токоотвода. В данной работе окислительная электрополимеризация тетрааминофталоцианата Cu(II) (CuTAPc) применена для получения ИСЭ, обратимого к салицилату.

Для осаждения электродноактивного полимера на поверхности токоотводов из стеклоуглерода, графита или платины использовали циклическую вольтамперометрию, сканируя потенциал от –0.1 до 0.8 В при скорости развертки 50 мВ/с. Проводили от 10 до 30 циклов сканирования в насыщенном CuTAPc диметилформамиде в присутствии 0.1М тетрафенилбората тетрабутиламмония.

Вне зависимости от природы проводящего материала, полученные ИСЭ обладают чувствительностью к салицилату в интервале концентраций 1×10^{-4} - 1×10^{-1} М. Крутизна электродной функции близка к теоретической при pH>6. Электроды характеризуются малым временем отклика (10-15 сек.) даже при малых концентрациях потенциалопределяющего иона. Особенностью датчика является отчетливая зависимость потенциала электрода от pH в интервале 2-11 (-43 мВ/pH), которая наблюдается как в присутствии, так и в отсутствие салицилата натрия в исследуемом растворе.

Методом биионных потенциалов оценены коэффициенты потенциометрической селективности к салицилату в присутствии ряда посторонних анионов. Установлено, что ряд потенциометрической селективности ИСЭ с электрополимеризованной мембраной: $Sal>ClO_4>SCN>Benz>I>NO_3\approx H_2PO_4>Br>CH_3COO>Cl>F>SO_4$ ($k^{пот}_{i/j}\leq5\times10^{-1}$ - 1×10^{-2}) отклоняется от ряда Гофмейстера, что указывает на специфические взаимодействия целевого иона с полимерной пленкой.

МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ КАК АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ МЕМБРАН ИСЭ

Шведене Н.В., Лейзерович Н.Н., Томилова Л.Г., Плетнев И.В.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов успешно применяются для разработки анионселективных электродов. Природа металла в таком комплексном соединении играет решающую роль в обеспечении потенциометрического отклика и селективности мембран, которая может существенно изменяться при варьировании центра связывания. Однако, среди металлофталоцианинов к настоящему времени в составе ИСЭ исследованы только производные Sn(IV) и Co(II). В нашей работе тетракис-трет-бутилфталоцианаты Al(III) и Cu(II) (Pc^tAlCl и Pc^tCu, соответственно) использованы в качестве мембранноактивных соединений салицилат-селективных электродов.

Мембраны, содержащие 1% реагента и пластифицированные о-нитрофенилоктиловым эфиром, проявляют линейный потенциометрический отклик к салицилату в интервале концентраций 1×10^{-4}-1×10^{-1}М (Pc^tAlCl) и 5×10^{-4}-1×10^{-1}М (Pc^tCu). Установлено существенное изменение потенциометрической селективности приготовленных мембран по сравнению с селективностью электродов на

основе анионообменников, соответствующей ряду липофильности анионов Гофмейстера. Более высокая селективность к салицилату достигается при использовании Pc^tAlCl, коэффициенты селективности даже к высоколипофильным неорганическим ионам меньше 1 ($k^{пот}_{Sal/ClO4}$=0.557, $k^{пот}_{Sal/SCN}$=0.287, $k^{пот}_{Sal/I}$=0.042, $k^{пот}_{Sal/NO3}$=0.021).

Мембранную композицию, включающую Pc^tAlCl в качестве переносчика, варьировали как по концентрации реагента, так и по природе мембранного растворителя. Найдено, что использование активного компонента в количестве 5%(масс.) в мембране, пластифицированной о-нитрофенилоктиловым эфиром, обеспечивает наилучшие параметры отклика (крутизна электродной функции 51±1 мВ/дек., $c_{min} = 4\times10^{-5}$M) и селективность определения.

Изучено влияние природы и содержания липофильных ионогенных добавок в мембранную композицию. Установлен различный механизм функционирования фталоцианатов алюминия (“заряженный” переносчик) и меди (нейтральный переносчик) как активных компонентов мембраны ИСЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 3-(4-ТОЛИЛАЗО)ФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ

Шведене Н.В., Плетнев И.В., Назарова И.А., Старушко Н.В.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Гидрофобные производные борной кислоты — перспективные реагенты для связывания и определения полигидроксисоединений. Однако до сих пор их не использовали для создания ионоселективных электродов. Мы исследовали поведение пластифицированных мембранных электродов на основе 3-(4-толилазо)фенилборной кислоты (ТАФБК; синтезирована в ИБХ РАН А. А. Формановским с сотр.) в растворах катехоламинов и фенолокислот.

Электродная функция мембраны на основе ТАФБК (пластификатор —диэтилсебацинат) в растворах добутамина близка к теоретической: S = 56 ± 2 мВ/порядок. Предел обнаружения составил $1{,}8*10^{-5}$ М; pH-диапазон функционирования 4,5-7,6. При переходе от добутамина к норадреналину электродные характеристики ухудшаются, что, видимо, связано с уменьшением гидрофобности в ряду добутамин > дофамин > адреналин > норадреналин. Электрод селективен к добутамину в присутствии других катехоламинов, щелочных и щелочноземельных металлов ($K^{pot}_{i/j} \approx 10^{-2}$-$10^{-4}$).

Проведена оптимизация состава мембраны. Установлено, что уменьшение количества активного компонента в мембране от 5% до 1% не оказывает заметного влияния на функционирование ИСЭ. Изменение природы пластификатора существенно сказывается на характеристиках мембраны; лучшими свойствами обладает мембрана, пластифицированная диэтилсебацинатом.

Мембрана на основе ТАФБК с катионной добавкой (тетрагексилэтилендиамин) дает анионный отклик в растворах кофеиновой кислоты в интервале pH 5,5-7,0 ($c_{min} = 2{,}5*10^{-5}$ М).

Малое время отклика (10 -20 секунд), стабильные электрохимические характеристики и удовлетворительная селективность позволяют рекомендовать предложенные электроды для определения добутамина и фенолокислот в лекарственных рецептурах и биологических жидкостях.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОКСАМОВЫХ N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ КИСЛОТ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕМБРАН ИСЭ

Шведене Н.В., Плетнев И.В., Назарова И.А., Старушко Н.В.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

В последнее время интенсивно исследуются гидрофобные борсодержащие соединения, потенциально пригодные для создания ионоселективных электродов на полигидроксисоединения. Мы попытались применить принципиально новый класс переносчиков, производных борной кислоты, - комплексы гидроксамовых кислот с борной кислотой.

Получены пластифицированные диэтилсебацинатом мембраны, содержащие 5% различных N-арилзамещенных ненасыщенных гидроксамовых кислот. Активный компонент мембран был получен в результате их кондиционирования в 0,1 М растворе борной кислоты (pH=7,5). Изучено электрохимическое поведение полученных мембран в растворах добутамина.

Крутизна электродной функции ИСЭ зависит от структуры гидроксамовой кислоты; характеристики мембран улучшаются с увеличением цепи сопряжения связей и гидрофобности реагента. Лучшими характеристиками обладает электрод на основе 3-стирилоакрилоилгидроксиламина: крутизна электродной функции 56 ± 4 мВ/дек, интервал линейности $5*10^{-5}$ – 10^{-2} М, $C_{min}=2*10^{-5}$ М. Он позволяет определять добутамин в широком диапазоне pH в присутствии щелочных, щелочноземельных металлов, других катехоламинов.

Таким образом, показана возможность использования новых активных компонентов мембран – соединений гидроксамовых кислот и борной кислоты – для ионометрического определения катехоламинов. Это существенно расширяет круг гидрофобных соединений бора, пригодных для ионометрического определения полигидроксисоединений. Эксплутационные характеристики мембран —диапазон определяемых содержаний, крутизна электродной функции, предел обнаружения —не уступают полученным при использовании производных фенилборной кислоты.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ РОДАМИНОМ С ЭЛЕКТРОДЕ

Шелковников В. В., Соловьева Л. Н.

Томский государственный университет

При анализе реальных природных объектов (воды, почвы, растения и т.д.) на содержание сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) мешающее влияние оказывают медь и висмут. Анодные пики данных элементов накладываются на анодный пик сурьмы практически на всех фоновых электролитах даже при соизмеримых количествах, поэтому при проведении анализа необходимо их предварительное удаление. Методы разделения, как правило, трудоемки и длительны во времени, кроме того, возможны потери определяемого элемента при различных операциях пробоподготовки.

С целью селективного определения сурьмы мы предлагаем использовать способность сурьмы к образованию прочного комплекса с родамином С. Данный комплекс, при наложении на графитовый электрод положительного потенциала, адсорбируется на нем и при линейной развертке потенциала дает катодный пик, соответствующий восстановлению Sb(V) $\rightarrow$ Sb(III). Величина пика линейно зависит от концентрации сурьмы в диапазоне $1\times10^{-7} \div 5\times10^{-6}$ моль/л.

Электроактивным является комплекс Sb(V) с родамином. Так как в реальных объектах сурьма может находиться и в трехвалентном состоянии, то необходимо ее предварительное окисление до пятивалентного состояния. Чтобы избежать внесения в анализируемый раствор окислителей, мы предлагаем провести предварительное облучение раствора светом УФ лампы. В присутствии небольшого количества HCl, которая играет роль фонового электролита, в течение 5 минут УФ-облучения Sb(III) количественно окисляется до Sb(V).

Так как родамин С является красителем, то при работе с ним возникает ряд неудобств, в частности, лабораторную посуду трудно очистить. Чтобы избежать прямого контакта с красителем нами был предложен способ модификации графитового электрода родамином С. При наложении на электрод отрицательного потенциала на поверхности графита образуется пленка родамина С. Данная пленка довольно прочно удерживается на поверхности за счет сил адсорбции. При опускании электрода в раствор, содержащий Sb(V) происходит образование комплекса гексахлоростибата родамина С, который способен восстанавливаться при катодной развертке потенциала. Использование модифицированного электрода позволяет снизить предел обнаружения сурьмы до 5×10^{-8} моль/л, при этом относительное стандартное отклонение не превышает 25 %.

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ЗА ПОСЛЕДНЕЕ ДЕСЯТИЛЕТИЕ

Широкова В.И., Кабанова О.Л., Мясоедов Б.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 117975, ГСП-1, Москва, В-334, Косыгина, 19, факс: (095) 938-20-54; e-mail: shirokova@geokhi.ru

Методы кулонометрии в различных вариантах, в том числе потенциостатическая кулонометрия, применяются для определения большого количества элементов периодической системы и изложены в монографиях и обзорах. Последняя, наиболее полная систематизация данных по кулонометрическим методам определения неорганических веществ была проведена П.К.Агасяном и Т.К.Хамракуловым в монографии [1], охватившей литературу примерно по 1983 г. Потенциостатическая кулонометрия имеет ряд преимуществ перед кулонометрией с использованием постоянного тока. Это в первую очередь возможность определения ионов с близкими потенциалами электропревращения и разновалентных форм элементов.

Применению метода потенциостатической кулонометрии или кулонометрии при контролируемом потенциале (ККП) в аналитической химии посвящен обзор И.С.Скляренко и Т.М.Чубуковой [2]. В нем уделено большое внимание аппаратурному оформлению метода, используемым ячейкам, дано сравнение с другими методами по ряду метрологических параметров и рассмотрены перспективы развития метода. В обзоре цитируются отдельные работы по определению ряда неорганических веществ до 1985 г.. Достаточно полные данные по кулонометрии имеются в литературе для благородных элементов (элементы платиновой группы, золото и серебро) в обзорах [3,4], систематизировавших публикации в мировой литературе с 1973 по 1994 г. включительно. Такое внимание к этой группе элементов объяснятся необходимостью определения их с очень малой погрешностью.

В данной работе нами проанализированы публикации и состояние работ по ККП с 1988 г. по 1998 г. За этот период времени мы располагаем банком данных по кулонометрии неорганических веществ, насчитывающим около 600 публикаций в мировой литературе. Из них около 15% публикаций посвящено теоретическим вопросам и вопросам аппаратуры, примерно половина публикаций - методам кулонометрии при контролируемом токе, около 30% - методам при контролируемом потенциале, остальное - публикации по кулонометрии с изменением тока и потенциала. В число работ по ККП включены работы по кулонометрическому титрованию, где титрант генерируется или определяется его избыток после нахождения содержания определяемого компонента методом ККП.

Анализ публикаций по кулонометрии при контролируемом потенциале показывает, что за рассматриваемый период времени число

работ "русскоязычных" авторов (Россия и СНГ) и иностранных авторов примерно одинаково (51 и 49% от общего числа публикаций по ККП).

Основные направления, лидирующие в методе ККП:

1) разработка методик прецизионного определения макросодержаний благородных металлов в объектах различной природы (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os);

2) разработка методик прецизионного определения урана и трансурановых (U, Pu, Np,Am и др.);

3) определение с высокой точностью макрокомпонентов в полупроводниковых соединениях и высокотемпературных сверхпроводниках (Cd, In, Hg, Cu, Tl, Pb, Bi и др.);

4) определение макросодержаний разновалентных форм ионов при их совместном присутствии (As(III), As(V), Pu(IV), Pu(III), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Bi(III), Bi(V), Tl(I), Tl(III), Pb(II), Pb(IV), Pt(II), Pt(IV);

5) определение газов в газовых смесях и жидкостях , в т.ч. для приготовления стандартных газовых смесей и калибровки газовых хроматографов (O_2, H_2, Cl_2, CO_2, NO_x и др.).

Появились немногочисленные публикации по использованию метода ККП для детектирования в ионной хроматографии, в т.ч. в потоке (Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Cu^{2+}).

В таблице приведено число публикаций по этим направлениям в последние годы для русскоязычных и иностранных авторов.

Таблица

Направление	Общее число работ	Публикации «русскоязычных» авторов	Публикации иностранных авторов
1	40	31 (из них 15 – ГЕОХИ РАН и 12-ИОНХ РАН)	9
2	29	16 (из них 14 – ГЕОХИ РАН)	13
3	19	16 (из них 15– ГЕОХИ РАН)	3
4	12	8 (из них 7 – ГЕОХИ РАН)	4
5	20	5	15

Если до 1983 г. (см. монографию [1]) основными направлениями развития и аналитического применения являлись определение толщины металлических покрытий, приготовление стандартных растворов и газовых смесей, то в последние годы большая часть работ по ККП посвящена определению благородных элементов, урана и трансурановых элементов, причем соотношение работ у нас и за рубежом по урану и трансурановым элементам одинаково и определяется важностью данной тематики в мировом масштабе.

Из таблицы видно, что ККП развивается в России главным образом в ГЕОХИ РАН и ИОНХ РАН. Изучаются электрохимическое поведение,

процессы комплексообразования соответствующих ионов и разрабатываются методики их определения.

В области ККП достигнуты метрологические параметры - погрешность определения от 0,1% до 0,5%, относительное стандартное отклонение 0,001-0,005, а в ряде случаев и меньше 0,001.

Главным направлением работ по ККП последних десяти лет можно назвать прецизионное определение макрокомпонентов и их валентных форм, расширение объектов анализа и круга определяемых элементов, использование новых электродных материалов. Так, если ранее, как правило, использовался платиновый электрод, то теперь появились работы с углеродными электродами: со стеклоуглеродным, электродами из углеродной ткани и др.

Перспектива развития ККП в дальнейшем в расширении определяемых элементов и анализируемых объектов, в использовании новых электродных материалов (в т.ч. и углеродных, например, электрода из алмаза вследствие низкого вклада фоновых показаний), сочетание ККП с другими методами аналитической химии, например с хроматографическими.

Как и в других ЭМА, успехи ККП не в последнюю очередь будут определяться усовершенствованием приборной базы метода, а практическое использование-выпуском стандартных заводских приборов.

Литература

1. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 184 с.
2. Скляренко И.С., Чубукова Т.М. //Журн. аналит. химии. 1988. Т.43.N2. С.210.
3. Езерская Н.А., Кабанова О.Л.,Стрильченко Т.Г. //Журн. аналит. химии. 1988. Т.43.N11. С.1925
4. Кабанова О.Л., Широкова В.И. //Журн. аналит. химии. 1995. Т.50 .N8. С.818.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шпигун Л.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва

Электрохимические принципы детектирования имеют важное значение в проточно-инжекционном анализе (ПИА). Более того, самые первые работы в этой области были выполнены именно при использовании электро-химических детекторов. Однако в течение длительного времени проточно-инжекционный электроанализ существенно уступал стремительному развитию ПИ методов с оптическими детекторами. Лишь в последние годы наметилась тенденция усиления роли электрохимического детектирования в ПИА. Интерес к созданию методов ПИ электроанализа и целесообразность развития данного направления обусловлены

перспективными возможностями их применения в целях решения актуальных задач гидро(гео)химии и (эко)аналитического контроля. Данная проблема представляется достаточно сложной и далеко не решенной. Опубликованные на эту тему исследования ограничены очень узким кругом определяемых компонентов.

Среди известного разнообразия электрохимических методов для детектирования в ПИ системах чаще всего используют потенциометрию и амперометрию, в том числе с применением мембранных ионоселективных электродов (ИСЭ) и химически модифицированных электродов (ХМЭ). Как детекторы в ПИА, указанные сенсоры характеризуются рядом достоинств. Основные из них следующие: широкий диапазон определяемых содержаний, достаточно высокая чувствительность, селективность и быстродействие. В отличие от наиболее распространенных фотометрических детекторов, они позволяют использовать простейшие одно- или двухканальные схемы ПИА, так как обычно не требуют предварительного проведения сложных химических преобразований пробы перед регистрацией аналитического сигнала. Проточные электрохимические детекторы просты в эксплуатации, имеют относительно низкую стоимость и не требуют сложной и дорогостоящей измерительной аппаратуры. С другой стороны**,** методология ПИА способствует расширению аналитического применения электро-химических методов. Прежде всего, воспроизводимость результатов электрохимических измерений в режиме ПИА заметно улучшается по сравнению с обычными условиями работы. Этот эффект объясняется как общей спецификой таких измерений в проточных системах, так и следующими дополнительными обстоятельствами, связанными с особенностям ПИА: 1) рабочий электрод постоянно находится в “кондиционирующей” среде фонового электролита, так как анализируемый раствор (проба) обычно лишь короткое время (5 - 30 с) контактирует с его поверхностью; 2) дрейф стандартного значения потенциала (или фонового тока) во времени автоматически учитывается путем отсчета высоты аналитического сигнала относительно “нулевой” линии; 3) объем пробы составляет 30 - 500 мкл, производительность достигает 200 определений в час; 4) строгое соблюдение постоянства гидродинамических условий в системе позволяет не только улучшить воспроизводимость результатов анализа, но и повысить чувствительность и селективность определений. Кроме того, предложены новые разновидности электрохимических методов, например, в частности метод градиентного сканирования вольтамперных кривых, реализация которых возможна только в условиях ПИ системы.

Среди основных достижений в области ПИ электроанализа за последние десять лет важное значение имеет развитие новых и эффективных подходов к определению ионов металлов. При этом интенсивные исследования ведутся в направлении развития автоматизированных методов определения низких содержаний золота и платиновых металлов в водах и технологических объектах. Создание ПИ систем на основе электрохимических сенсоров с селективным откликом к

различным ионным формам благородных металлов находится на начальной стадии развития. Данные об использовании ИСЭ для ПИ определения золота (III) и серебра (I) ограничены единичными публикациями, а для ионов платиновых металлов вообще не известны. Возможность применения в ПИА химически модифицированных электродов для амперометрического определения ионов благородных металлов также не изучалась. В значительной степени это связано с тем, что применение большинства известных электродных композиций, в частности на основе угольной пасты, в гидродинамических условиях затруднено из-за недостаточной механической стабильности активной поверхности и постепенного вымывания модификатора из фазы электрода. Это приводит к быстрой потере чувствительности, дрейфу нулевой линии и плохой воспроизводимости регистрируемых сигналов. Кроме того, нередко наблюдаемая необратимость отклика и связанная с этим необходимость постоянной регенерации поверхности электродов также препятствуют их использованию для непрерывного детектирования в ПИ системах.

Нами были изучены возможности создания ПИ методов потенциометрического и амперометрического определения ряда благородных металлов на основе использования трех типов сенсоров:мембранных ИСЭ традиционного состава; твердоконтактных электродов, изготовленных путем внедрения модификатора в пластифицированную поливинилхлоридную матрицу, содержащую диспергированный угольный порошок; композиционного электрода на основе смеси угольного порошка и химически модифицированного гидрофобного силиконового носителя. Изученные сенсоры отличаются достаточно высокой чувствительностью и обратимостью потенциометрического и/или амперометрического отклика, стабильностью функционирования в гидродинамических условиях, а также простотой приготовления. Предложены ПИ сенсорные системы для избирательного определения ионов Au(III), Ir(IV) и Pd(II) в хлоридных растворах в присутствии переходных и других благородных металлов. Время единичного определения 30 с - 3 мин при объеме проб 200-400 мкл. Показана возможность создания экстракционно-потенциометрической системы для потенциометрического определения Au(III) и Ir(VI) на основе графитового электрода с тонкослойными жидкими мембранами, содержащими бинарные экстрагенты. Разработан оригинальный ПИ метод инверсионно-вольтампе-рометрического определения ультрамалых концентраций серебра в морской воде. Метод рекомендован для использования в условиях судовой лаборатории.

Работа выполнены при финансовой поддержке РФФИ
(№ 97-03-216а).

ВЛИЯНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕОБРАТИМЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ИОНОВ ТИТАНА(IV) И ХРОМА(III)

Шурай С.П., Малука Л.М., Рувинский О.Е.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Предварительная ультразвуковая обработка полярографируемых растворов Ti(IV), проведенная с частотой до 200 кГц и интенсивностью до 48Вт/см^2 приводит к некоторому увеличению среднего полярографического тока как у основания необратимой диффузионной волны, так и в области предельного диффузионного тока. После поправки на диффузию установлено, что ультразвуковая обработка увеличивает полярографический ток, главным образом, у основания необратимой волны, но в направлении к потенциалу $E_{1/2}$ этот эффект ослабевает, хотя в озвученных растворах значения $E^*_{1/2}$ в целом смещается к менее отрицательным потенциалам. Кроме того, несколько уменьшаются эффективные значения полярографического коэффициента переноса, но при этом характер влияния состава исходного и озвученного раствора фактически одинаков. Проведена количественная оценка относительного изменения значений эффективной константы скорости электродной реакции k_e, рассчитанных на основе точного решения Коутецкого, под влиянием предшествующей ультразвуковой обработки (0,2М $HClO_4$). С ростом отрицательного потенциала электрода акустический эффект на отношение (k_e^* / k_e), которое у основания волны больше единицы, снижается. Ультразвуковая обработка не нарушает гидролитического равновесия с участием ионов титана(IV) в объеме раствора и у поверхности электрода, но в сульфатных электролитах эффект обработки проявляется в меньшей степени, чем в перхлоратных растворах. Влияние предшествующей ультразвуковой обработки на величину $\bar{I}_l^d$ разряда Ti(IV) скорее всего, обусловлено увеличением коэффициента диффузии частиц Ti(IV) к электроду. Характерное изменение кинетических параметров диффузионной полярографической волны титана можно связать с определенным ускорением гетерогенной стадии переноса электрона вследствие уменьшения энергии реорганизации частиц Ti(IV) и молекул растворителя под действием ультразвука. Небольшое снижение коэффициента переноса может означать, что в переходном состоянии электрохимической реакции стадия гетерогенно- поверхностной протонизации становится более кинетически значимой, чем сопряженный перенос электрона.

Аналогичная ультразвуковая обработка полярографируемых растворов ионов Cr(III) практически не влияет на величину $E_{1/2}$, но вызывает небольшое относительное увеличение эффективной величины гетерогенной константы скорости (у самого основания полярографической волны) и, в определенных условиях, уменьшает коэффициент переноса и

увеличивает предельный диффузионный ток. Установлено, что максимальный эффект ультразвуковой обработки проявляется при выдержке исходных растворов солей Cr(III) в течение 24-48 часов. Предполагается, что только в этих условиях образуются лабильные структуры ионов Cr(III), на разряд которых может повлиять предшествующая ультразвуковая обработка.

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В АНАЛИЗЕ ГОТОВЫХ ПРЕПАРАТОВ И ПРОИЗВОДСТВЕ АНТИБИОТИКОВ

Щеглова Т.В., Щеглова Н.В., Головнев Н.Н.

Красноярский государственный университет

При производстве антибиотиков группы пенициллина важен контроль за общим содержанием серы и феноксиуксусной кислоты. Использование метода потенциометрии для решения этой задачи целесообразно вследствие простоты, экспрессности, высокой точности. Последнее достоинство вытекает из того факта, что данный метод применим и для анализа непрозрачных растворов, когда фотометрия дает плохо воспроизводимые результаты. Использование ионселективных электродов (ИСЭ) (как выпускаемых промышленностью, например Pb-ИСЭ «Критур» тип 101, так и созданных нами на феноксиацетат-ион) делает данный метод к тому же и избирательным. Методика определения сульфат-ионов в стрептомицин-сульфате путем титрования раствором соли свинца (нитратом или персульфатом) в водно-ацетоновой среде извесна и требовала лишь исследования влияния ионной силы раствора на результаты анализа, так как в условиях производства наблюдаются большие вариации в составе культуральной жидкости. В том случае (например, при исследовании культуральной жидкости пенициллинового производства), когда необходимо знание общей концентрации серы, требовалось предварительно перевести все серосодержащие формы в сульфат-ион. Осуществляли это следующим образом: после окисления серосодержащих форм в сульфат-ион перекисью водорода в щелочной среде раствор высушивали до сухих солей и сжигали в муфельной печи при 450^{o}C. Сжигание проводили для удаления органических соединений. Затем этот спек растворяли в воде и полученный раствор использовали для потенциометрического титрования солями свинца со свинецселективным электродом. В ходе эксперемента было замечено, что при использовании Pb-ИСЭ в течение двух недель для этих исследований, поверхность его стала менее чувствительной к изменению концентрации ионов Pb^{2+}. Вероятно, Pb-ИСЭ окисляется на поверхности, предположительно, образуя более хорошо растворимые сульфат и диоксид свинца. Поверхностное окисление приводит к падению воспроизводимости. Для контроля за содержанием феноксиуксусной кислоты нами был создан мембранный электрод на основе поливинилхлорида, который содержал в качестве

электродноактивного вещества ионный ассоциат тетрабутиаммоний-катиона с феноксиацетат-анионом, растворенный в дибутилфталате. Такой вещественный состав мембраны позволил проводить определение феноксиацетат-аниона в интервале pH от 7 до 10,5. Коэффициенты селективности других карбоновых кислот аналогичного строения имели порядок $n*10^{-3}$. Можно предположить, что прямая ионометрия, как и потенциометрическое титрование найдут широкое применение в будущем для организации оперативного технического контроля производства лекарственных соединений и готовых лекарственных препаратов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИОПИРИНА В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Щербакова Л.В.,Петров Б.И.,Чеботарёв В.К.,Агеева М.В..

Алтайский государственный университет, г. Барнаул.

Тиопирин является серосодержащим производным пиразолона. В зависимости от кислотности среды он подвергается протонизации и в виде катионов образует с ацидокомплексами ионные ассоциаты. Реагент широко использовался ранее в спектрофотометрических, атомно–адсорбционных и экстракционно–фотометрических определениях мягких катионов. Для многих из них изучены условия комплексообразования.

В потенциометрических титрования реагент ранее не применялся. Так как тиопирин при взаимодействии с некоторыми сульфидобразующими ионами металлов даёт устойчивые окрашенные соединения целесообразно было исследовать данный реагент в качестве нового титранта в потенциометрии. Выбор индикаторных электродов зависит от свойств реагента, прочности его комплексов с сульфидобразующими ионами и свойств различных электродных материалов. Наилучшими электродами должны быть электроды I рода для «своих» ионов относительно материала электрода и электроды III рода для «чужих» ионов.

При окислительно–восстановительных реакциях большие скачки потенциалов могут наблюдаться на электродах из платины и золота. Поскольку тиопирин является восстановителем, его можно использовать для титрования металлов с переменной валентностью. Но т.к. в растворе реагента всегда присутствует небольшое количество окисленной формы, то при титровании возникает окислительно–восстановительная система дисульфид (окисленная форма) — реагент (восстановленная форма). Поэтому данный реагент возможно применять для потенциометрического титрования любых сульфидобразующих ионов, дающих прочные комплексы с реагентом. На платиновом индикаторном электроде будет наблюдаться значительный скачок потенциала. Экспериментально была изучена зависимость потенциалов различных индикаторных электродов из Ag, Pd, Pt, Cu, Au и Te от концентрации сульфидобразующих ионов металлов и реагента (концентрация $1\ 10^{-5}$·-$1\ 10^{-4}$ моль/л). Установлено, что

максимальная разность потенциалов наблюдалась на электродах из Ag, Pt и Au.. Дальнейшее исследования проводили с индикаторным электродом из серебра и хлорсеребряным электродом сравнения. До точки стехиометричности (т.с.) электрод из серебра образует электрохимическую систему M^{n+} /[MR], [AgR], Ag и действует как электрод III рода, за т.с. образуется система R /[AgR],Ag и электрод из серебра функционирует как электрод II рода. Определены оптимальные условия потенциометрического титрования ионов Pd(II), Ag(I), Se(IV), Te(IV). интервалы кислотности равны 0,25 – 4,8; 0,6 – 2,4; 0,5 – 2,4; 1,2 – 3,5 моль/л по H_2SO_4 соответственно. Минимальные определяемые концентрации (0,15 – 1,17)·10^{-5}; (0,75 – 5,89)·10^{-5}; (0,50 – 2,54)·10^{-5}; (0,25 – 5,05)·10^{-5}моль/л соответственно. Мольные соотношения Me: R составили: Pd(II):R=1:2; Ag(I):R=1:1; Se(IV):R=1:3; Te:R=1:4. Методики отличаются достаточной избирательностью.

НИЗКОВОЛЬТНАЯ КАТОДНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ С БАРЬЕРНЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

Ягов В.В.,Коротков А.С.,Оленин А.Ю.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

В последнее время динамично развиваются методы анализа, основанные на регистрации света, излучаемого в результате электрохимических реакций. Как показано на примере алюминиевого электрода (см. работы [1,2] и приведенные в них ссылки), для электрохимической генерации люминесценции особенно эффективны электроды с барьерными диэлектрическими слоями. В настоящей работ представлены данные о люминесценции ряда тяжелых металлов на электродах Al/Al_2O_3, Be/BeO, Mg/MgO и Mg/MgF_2, подтверждающие предположение об общем механизме процессов, приводящих к излучению света в таких системах. Установлено, что электролюминесценция ртути, олова и индия на Al/Al_2O_3, Be/BeO и Mg/MgF_2 имеет сопоставимую интенсивность. Различия в форме спектров вызваны влиянием состава барьерного слоя, который играет роль основы поверхностного кристаллофосфора. Большой интерес представляют данные, относящиеся к Mg/MgF_2 - это первый успешный опыт генерации характеристической электролюминесценции на фторидном барьерном слое. В отличие от Al/Al_2O_3 электрод Mg/MgF_2 может быть использован в кислых фторидных растворах.

Наиболее серьезными препятствиями на пути аналитического использования электродов с барьерными слоями представляются коррозия и необратимое загрязнение поверхности тяжелыми металлами. Для предотвращения коррозии предложен режим длительной пассивации, при котором миллисекундные катодные импульсы разделены секундными

паузами, во время которых рабочий электрод находится при потенциале полной пассивации и практически не корродирует. В опытах с проточной ячейкой изучена кинетика сорбции и десорбции тяжелых металлов на алюминиевом электроде. Показано, что в кислой среде сорбция, как правило, протекает обратимо, что позволяет использовать электролюминесцентную ячейку в режиме детектора.

Литература

1. S. Kulmala, A. Kulmala, T. Ala-Kleme, J. Pihlaja, // *Anal. Chim. Acta*, 1998, V.367, P.17.
2. Ягов В.В. // *Журн. аналит. химии*. 1997. Т.52. №5. С.536.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32668).

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ В ВОДЕ И ВОЗДУХЕ

Ягодина О.В., Никольская Е.Б.

Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН, 194223, пр. М. Тореза 44, Санкт-Петербург, Россия

Разработан потенциометрический газочувствительный сенсор на основе комбинированного pH -метрического электрода с газовым зазором, в котором использован сравнительный хлорсеребрянный электрод с двойным контактом. Исследуемый сенсор позволил определять концентрации кислотообразующих газов (окислы азота, диоксиды серы и углерода, сероводород) и аммиака на уровне ПДК и ниже. Во всех случаях состав раствора на электроде был одинаков: 10^{-2} М KCl. Состав исследуемой пробы (pH, ионный состав) варьировался в зависимости от определяемого газа и его концентрации. Для определения аммиака значение pH ≥12 создавалось добавлением 1 М раствора NaOH, ионная сила раствора 4 М- насыщенным раствором KCl. Для определения CO_2 значение pH 5,5 создавалось добавлением 0,1 М H_2SO_4, ионная сила раствора 1 М - насыщенным раствором Na_2SO_4. Для определения окислов азота значение pH 0,7 создавалось добавлением 1 М H_2SO_4, $HClO_4$, или HNO_3, ионная сила раствора 1 М - насыщенным раствором Na_2SO_4. Для определения диоксида серы значение pH 0,7 создавалось добавлением 1 М HNO_3, та же ионная сила, что и для окислов азота. При этом SO_2 окислялось до SO_4^{2-}, а NO_3^- восстанавливалось до NO_2, т.е. фактически SO_2 определяли так же, как и окислы азота. Для определения H_2S в раствор, его содержащий, добавляли известное избыточное количество Na_2SO_4, pH 0,7 создавали добавлением 1 М HNO_3 и далее определяли непрореагировавшее количество SO_2, как описано выше. Из воздуха газы предварительно поглощали в следующих растворах: NH_3 - в 0,01 М HCl, кислотообразующие - в 0,01 М NaOH. С помощью разработанного сенсора нам удалось измерить концентрацию газов в воде: NH_3в диапазоне $5\cdot10^{-9}$-$2\cdot10^{-4}$ М, CO_2- $5\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-2}$ М, NO_2- $5\cdot10^{-8}$ - $1\cdot10^{-3}$ М, SO_2- $1\cdot10^{-7}$ - $1\cdot10^{-5}$ М, H_2S- $5\cdot10^{-8}$ - $5\cdot10^{-6}$ М; и в воздухе (с учетом

накопления газа при отборе пробы): NH_3в диапазоне 0,001- 0,05 мг/м^3, остальных газов в диапазоне 0,01- 0,5 мг/м^3.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРЬЮ. ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА.

Янечко П. А., Карякин А. А.

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т

Для амперометрического определения пероксида водорода в литературе предлагается в основном два метода: электроокисление на платиновых электродах при ~ 0.6 В (х.с.э.) или электровосстановление при ~ 0 В (х.с.э.) на ферментных электродах, содержащих пероксидазу и медиаторы. Однако сложность приготовления электродов с иммобилизованной пероксидазой и недостаточная стабильность ограничивают возможности их применения. Детекция H_2O_2 на Pt-электродах при 0,6 В не позволяет проводить определение малых количеств H_2O_2 в присутствии других восстановителей (содержащихся, в частности, в биологических жидкостях).

Использование для модификации электродов электрохимически осажденной Берлинской Лазури (БЛ) - ферроцианида железа (III) $Fe_4[Fe(CN)_6]\cdot xH_2O$ - открывает возможность проводить амперометрическое определение H_2O_2 путем его восстановления при потенциале 0 В (х.с.э.) [1]. Пленка БЛ на стеклоуглеродном (СУ) электроде (покрытие 2-5 мКл/см^2) играет роль селективного электрокатализатора восстановления H_2O_2 [1].

В данной работе проведена оптимизация электроосаждения пленок БЛ на дисковых СУ и графитовых электродах с целью достижения максимальной стабильности (определяемой временем начала разрушения пленки БЛ в процессе работы) при сохранении ранее достигнутых [2] значений активности и селективности. Для решения поставленной задачи изучали влияние различных параметров роста пленки БЛ (состав, концентрация, pH ростовых растворов; режим электроосаждения (потенцио/гальваностатический), потенциал, плотность тока, время роста; режим последующего циклирования потенциала пленки и т.д.) на стабильность, активность и селективность электрокатализатора.

Исследование модифицированных электродов проводилось в трехэлектродной проточной ячейке типа wall-jet. Наибольшей стабильностью обладали пленки БЛ с покрытием ~4 мКл/см^2, полученные осаждением в гальваностатическом режиме (~80 μA/см^2) из растворов 3-5 mM $FeCl_3$ и 3-5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ в 0,1M HCl с последующими термообработкой (100^O C, 1 час) и циклированием потенциала пленки (-100÷500 мВ; х.с.э.) в 0,1-0,5 M KCl . При этом ток восстановления 100 μM H_2O_2 в 0,05M фосфатном буферном растворе (pH 6.0) при скорости потока

электролита 1 мл/мин и потенциале 0 В (х.с.э.) составлял 50-60 μA/см^2 и не изменялся в течение 2-2,5 часов. В данных условиях отношение тока восстановления 100 μM H_2O_2 к току фона (буфер с растворенным атмосферным O_2) находится в пределах 60-100 (СУ) и 10-15 (графит).

Диапазон определяемых содержаний H_2O_2 по данной методике 3-500 μM (СУ-электроды), градуировочный график линеен (наклон 0,64 μA/(см^2·μM)).

Иммобилизация оксидаз на поверхности БЛ-электродов позволяет изготавливать стабильные биосенсоры на соответствующие субстраты [1].

Литература

1. A.A. Karyakin, E. E. Karyakina, Lo Gorton, Talanta 43 (1996) 1597-1606
2. A.A. Karyakin, E. E. Karyakina, Lo Gorton, Electrochem. Comm. 1 (1999) 78-82

ЭМА-99

Электрохимические методы анализа

- Введение
- Указатели
- Приборы и услуги
- Место проведения конференции и организаторы

V Всероссийская конференция с участием стран СНГ,
6-8 декабря 1999 г., ГЕОХИ РАН, Москва

Указатели

- Содержание
- Авторский указатель

Предметные указатели:

- метод анализа
- объект анализа
- определяемый элемент

Содержание

1
Кулонометрия в органическом анализе: проблемы и перспективы
Абдуллин И.Ф. (стр.1)
2
Кулонометрическое определение сорбиновой кислоты в пищевых продуктах
Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Будников Г.К. (стр.2)
3
Влияние диметиламина на процессы разряда-ионизации кадмия на ртутном и галлиевом стационарном электроде
Аккалиева Ш.А., Козыбаев А., Мендалиева Д.К. (стр.3)
4
Вольтамперометрическое определение антибиотиков в продуктах питания, биологических объектах и лекарственных формах
Анисимова Л.С., Слипченко В.Ф., Акенеев Ю.А. (стр.4)
5
Вольтамперометрическое поведение систем Pb(II)-Cu(II) и Zn(II)-Cu(II) в водных растворах поли-N-винилпирролидона
Ануров В.Н., Осипова Е.А., Шкинев В.М., Белов Д.А. (стр.5)
6
Определение гидразина и несимметричного диметилгидразина методами вольтамперометрии
Бабич Л.В., Ковалева С.В., Храмцова Н.А., Гладышев В.П. (стр.6)
7
Вольтамперометрическое определение биологически активных веществ на основе их комплексообразования
Бабкина С.С., Улахович Н.А., Зявкина Ю.И. (стр.7)
8
Фармацевтический анализ и электротитриметрические методы
Бадакшанов Р.М., Халиуллин Ф.А., (стр.8)
9
Ионоселективные электроды для определения азотсодержащих лекарственных веществ
Баринова О.В., Кулапина Е.Г., (стр.9)
10
Методические основы ионометрического анализа природных и техногенных объектов
Бебешко Г.И., Нестерина Е.М., (стр.11)

Содержание

11
Высоковольтный режим электроосаждения в инверсионной вольтамперометрии ионов металлов. Механизм процесса и перспективы в анализе
Бек Р.Ю., Кирюшов В.Н., Скворцова Л.И., Александрова Т.П., Тарасова В.А. (стр.13)
12
Проблема электрохемилюминофора - маркера в биомедицинском и иммуноэлектрохемилюминесцентном анализе (ИЭХЛА)
Белаш Е.М., Рожицкий Н.Н., (стр.14)
13
Литий-селективный стеклянный электрод
Белюстин А.А., Пронкин А.А., Ивановская И.С., Дерий В.В., Мурин И.В., Соколов И.А. (стр.16)
14
Количественное определение корданума в биологических средах
Боблева Ю.В., Ивановская Е.А., Карбаинов Ю.А. (стр.17)
15
О влиянии электрохимического полирования поверхности золотого электрода на чувствительность инверсионно-вольтамперометрического определения ртути
Боржицкая А.В., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. (стр.18)
16
Использование электрокаталитических процессов для контроля иммунологических реакций
Бормотова Ю.И., Медянцева Э.П., Калачева Н.В., Будников Г.К. (стр.18)
17
Электроанализ: от лабораторных к полевым вариантам
Брайнина Х.З. (стр.20)
18
Новый четырехэлектродный сенсор для анализа воды методом инверсионной вольтамперометрии
Брайнина Х.З., Кубышева И.В., Сараева С.С. (стр.21)
19
Биомедицинские аспекты методов электроанализа
Будников Г. К. (стр.22)

Содержание

20
Электрохимическое поведение меди на угольно-пастовом электроде, содержащем ксерогель TiO2 или SiO2
Булдакова Л.Ю., Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Курбатов Д.И., Петров Л.А., Янченко М.Ю. (стр.25)

21
Электрохимические сенсоры на основе полупроводниковых материалов для потенциометрического титрования
Бурахта В.А. (стр.26)

22
Сенсор с мембраной из антимонида индия для анализа пластовых флюидов
Бурахта В.А., Хасаинова Л.И., Кунашева З.Х., Айтюрина Т.Г. (стр.27)

23
Метод определения полимеров в формовочных растворах производства волокон из ароматических полиамидов
Быкова Л. Н., Венедиктова А.Г., (стр.28)

24
Хромселективный электрод и его использование в контроле состава сточных вод отделочного производства
Быкова Л. Н., Рузинова О.Л., (стр.29)

25
Медьселективный электрод в анализе растворов, содержащих красители
Быкова Л. Н., Фальковская А.Л., Новиков А.В. (стр.30)

26
Самоорганизующиеся бислои амфифильного ПАВ Brij-52 на поверхности золотого электрода для разработки аффинных биосенсоров
Вагин М.Ю., Чоба М.А., Клячко Н.Л., Карякин А.а. (стр.31)

27
Использование электрохимических методов для оценки токсичности ионов металлов к фитоценозу поверхностных вод
Васюков А.Е. (стр.32)

28
Использование электрохимических методов при анализе различных объектов
Вахобова Р-Х.У., Хамзаева Г.Ч., Пачаджанов Д.Н., Рачинская Г.Ф. (стр.33)

Содержание

29
Никельселективный электрод на основе ниобата никеля
Великанова Т. В., Подкорытов А.Л., Жуковский В.М., Штин С.А. (стр.34)
30
Кобальтселективные электроды на основе халькогенидов
Великанова Т. В., Титов А.Н., Митяшина С.Г., Вдовина О.В. (стр.35)
31
Свинец селективный электрод на основе мисфитного соединения (PbS)1,18TiS2
Великанова Т. В., Титов А.Н., Шишминцева Н.Н. (стр.37)
32
Системы химических сенсоров типа «электронный язык и их применение в количественном и качественном анализе многокомпонентных жидких сред
Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. (стр.38)
33
Циклическая вольтамперометрия с эквипотенциальным сложением сигналов
Вяселев М.Р., Сухарев А.А., Султанов Э.И. (стр.40)
34
Развитие аппаратурных методов вольтамметрии
Вяселев М.Р., Урманчеев Л.М., (стр.41)
35
Электрические разряды на свободной поверхности раствора электролита: перспективы применения в анализе
Гецина М.Л., Ягов В.В., (стр.43)
36
Мониторинг несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды
Гладышев В.П., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Храмцова Н.А.,.Бабич Л.В. (стр.44)
37
Вольтамперометрия водорода на ртутных электродах и определение его растворимости в ртути и амальгаммах
Гладышев В.П., Ковалева С.В., Назаров Б.Ф. (стр.45)
38
Метод программного выделения плоховыраженных пиков тока
Горобец А.И., Давлетчин Д.И., Салихджанова Р.М.-Ф. (стр.46)

Содержание

39
Универсальная автоматизированная база данных вольтамперометрических методик анализа
Горобец А.И., Дербаши И.И., Давлетчин Д.И., Петрова Н.Я., Салихджанова Р.М.-Ф. (стр.49)
40
Критерии выбора ртутного капающего электрода в методах переменнотоковой вольтамперометрии
Гороховская В.И., Климова Л.И., (стр.50)
41
Инверсионная вольтамперометрия с треугольной разверткой потенциала на серебряном и галогенидсеребряном электродах
Гороховский В.М. (стр.51)
42
Перспективы применения электрохимических методов анализа в химико-фотографической промышленности
Гороховский В.М., Воробьева Г.С., (стр.51)
43
Электрохимические методы анализа в целях выяснения причины коррозии фотоэмульсий
Гороховский В.М., Сидоров Ю.Д., Ли Н.И., Воробьева Г.С. (стр.52)
44
Электрохимическое изучение валентного состояния кислорода в никелате лития
Горшков В.С., Карелина В.В., Келлерман Д.Г., Курбатов Д.И., Янченко М.Ю. (стр.53)
45
Применение полярографии для доказательства участия фермента растворимой гуанилатциклазы в процессах реактивации холинэстеразы
Григорьв Н.Б., Данилов А.В., (стр.54)
46
Вольтамперометрические спектры и их практическое применение
Григорьев Н.Б, Салихджанова Р.М.-Ф., (стр.55)
47
Применение вольтамперометрии для прогнозирования биологической активности NO-генерирующих соединений различных классов
Григорьев Н.М., Левина В.И., Чечекин Г.В., Данилов А.В., Хмельницкая Е.Ю. (стр.56)

Содержание

48
Квазистационарный метод решения диффузионных задач в методе инверсионной вольтамперометрии на твердом электроде
Гунцов А.В. (стр.59)
49
Теория катодной инверсионной вольтамперометрии при осаждении на электроде нескольких малорастворимых соединений
Гунцов А.В., Захаров М.С., (стр.60)
50
Рост и растворение зародышей малорастворимых соединений осадка на твердом электроде для условия метода инверсионной вольтамперометрии
Гунцов А.В., Захарова О.М., (стр.61)
51
Косвенное переменнотоковое вольтамперометрическое определение формальдегида на висящей ртутной капле в присутствии кислорода
Дедов А.Г., Зайцев Н.К., Зайцев П.М., Павлюк А.В., Суслов С.Г. (стр.62)
52
Ультрамикроэлектроды-опытные образцы, регистрирующая аппаратура, методическое обеспечение
Демин В.А., Каменев А.И., Лимин Б.Е., Сидаков А.А. (стр.63)
53
Новые подходы к созданию аппаратуры для электрохимического анализа
Демин В.А., Лимин Б.Е., (стр.64)
54
Кулонометрическое определение платины и палладия при совместном присутствии
Демкин А.М., ., (стр.65)
55
Прецизионное определение ртути в высокотемпературныхсверхпроводниках (ВТСП) методом кулонометрии при постоянном потенциале
Денисова А.Е., Кабанова О.Л., (стр.66)
56
Кулонометрическое титрование меди и бария этилендиаминтетрауксускной кислотой с целью определения их содержания в соединениях типа Hg-Cu-Ba-O
Денисова А.Е., Кабанова О.Л., (стр.67)

Содержание

57
Использование микроэлектродов для анализа содержания тяжелых металлов в водных и водно-органических растворах
тяжелых металлов в водных и водно-органических растворах
Дрибинский А.В., Луковцева Н.В., Мочаловский С.Е., Ротенберг З.А. (стр.68)
58
Особенности вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ): метод исследования и анализа
Дунаева А.А., Колычева Н.В., Вильке С., Петрухин О.М. (стр.69)
59
Электрохимическое детектирование в ВЭЖХ органических веществ. Проблемы и перспективы
Евгеньев М.И., Будников Г.К., (стр.70)
60
Электроаналитические свойства динитробензоксадиазольных производных аминосоединений
Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Будников Г.К. (стр.71)
61
Электрохимические биосенсоры для определения пестицидов
Евтюгин Г.А., Будников Г.К., (стр.72)
62
Электрохимические свойства трехъядерного гексаацетата иридия [Ir3IV,III,III(?3-N)(?-CH3COO)6py3]ClO4
[Ir3IV,III,III(?3-N)(?-CH3COO)6py3]ClO4
Езерская Н.А., Торопченова Е.С., Киселева И.Н., Фомина Т.А. (стр.73)
63
Актуальные задачи подготовки специалистов в области экоаналитического контроля
в области экоаналитического контроля
Еланский Г.Н., Лукашкин Н.Д., Иванов С.С., Игнатов В.И., Кузелев Н.Р., Варварица В.П. (стр.74)
64
Универсальный вольтамперометрический анализатор, управляемый ЭВМ
Ермаков С.С., Кочемировский В.А., Чижов В.М. (стр.75)
65
Изучение электрохимического поведения макроциклических соединений на поверхности твердофазных сенсоров
Есипова М.В. (стр.76)

Содержание

66
Аналитические характеристики ионселективных электродов на основе фосфорорганических соединений. Влияние заместителей и липофильных добавок
Жуков А.Ф., Урусов Ю.И., Харитонов А.Б., Фракийский Е.Б., Баулин В.Е., Петрухин О.М. (стр.77)

67
Электрохимический метод для определения холинэстеразной активности ферментов
Жуковский Ю.Г., Кузнецова Л.П., Сочилина Е.Е., Быковсая Е.Ю., Михайлова Л.Ю. (стр.78)

68
Поведение газодиффузионных электродов с кислородной деполяризацией в сенсорах хлороводорода
Заверач Е.М., Чвирук Е.П., Люничева О.В. (стр.79)

69
Новое приборно-методическое обеспечение НПП Эконикс
Зайцев Н.К., Гришечкина М.В., Зайцев П.М., Красный Д.В. (стр.80)

70
Модифицированные угольно-пастовые электроды и их применение в аналитических целях
Захаров В.А., Шарипова Н.С., Бессарабова И.М. (стр.82)

71
Определение следов урана методом адсорбционной катодной вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде
Захарова Э.А., Китаева Н.А., (стр.83)

72
Возможности вольтамперометрии при анализе биологически активных форм селена, железа и иода
Захарова Э.А., Слепченко Г.Б., (стр.84)

73
Проблемы формирования ртутного покрытия на углеродсодержащих электродах из раствора и из твердых соединений, иммобилизованных на поверхность
Захарчук Н.Ф., Борисова Н.С., Сараева С.Ю., Брайнина Х.З. (стр.85)

Содержание

74
Вольтамперометрия, магнитные свойства и структурные характеристики смешанных кадмий(П)-железо(Ш)-гексацианоферратов
Захарчук Н.Ф., Борисова Н.С., Шольц Ф., Шредер У. (стр.86)
75
Сравнение двух способов введения твердого вещества в зону электродной реакции
Захарчук Н.Ф., Борисова Н.С., Шольц Ф. (стр.87)
76
Состояние и перспективы развития вольтамперометрии в рутинном анализе
Иванов Ю.А., Хустенко Л.А., Григорьев С.В., Иванов И.Ю., Мержа А.Н., Острасть М.С., Назаров Б.Ф., Заичко А.В., Носкова Г.Н., Толмачева Т.П. (стр.88)
77
Электрохимическая обработка как средство внедрения в широкую практику электродов из углеродных материалов с большой рабочей поверхностью любой геометрии
Иванов Ю.И., Килина И.К., (стр.90)
78
Фармакокинетические исследования кардиопрепаратов методом инверсионной вольтамперометрии
Ивановская Е.А., Боблева Ю.В., (стр.92)
79
Определение серебра в питьевых и пресных природных водах методом инверсионной вольтамперометрии с углеродными электродами
Игнатов В.И., Иванов С.С., (стр.92)
80
Вольтамперометрия полимерных электролитов для литиевых источников тока
Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., (стр.93)
81
Электрохимические методы анализа неорганических веществ (1990 - 1998г.г.)
Кабанова О.Л., Широкова В.И., Маркова И.В., Андриянова Т.В. (стр.94)
82
Редоксметрическое определение молекулярного кислорода в воде
Каверин А.В., Писаревский А.М., (стр.96)

Содержание

83
Опыт использования вольтамперометрии в контроле ряда токсичных компонентов в службах санэпидемнадзора
Кадыкова Е.А., Королева О.Н.
., Быкова Л.Н., Ахмадьярова Д.И., Давлетчин Д.И., Горобец А.И., Салихджанова Р.М.-Ф. (стр.97)
84
Электрохимические концентраты на модифицированной ад-атомами поверхности углеситалловых электродов
Каменев А.И., Алов Н.В., Витер И.П., Ковальский К.А.. Осколок К.В. (стр.97)
85
Вольтамперометрия тяжелых металлов на электрохимически модифицированных электродах
Каменев А.И., Ковальский К.А., Коваленко М.А. (стр.98)
86
Особенности электрохимического поведения серебра и золота на твердом электроде на бромидном фоне
Каменев А.И., Лушов К.А., (стр.99)
87
«Виртуальный « вольтамперометрический анализатор на базе прибора АВА-1 и интерфейсной платы L-154
Каменев А.И., Румянцев А.Ю., Лушов К.А., Ковальский К.А. (стр.100)
88
Вольтамперометрическое определение компонентов с перекрывающимися аналитическими сигналами
Каменев А.И., Чернова Н.А., Румянцев А.Ю. (стр.101)
89
Инверсионное вольтамперометрическое определение некоторых элементов в водах и пищевых продуктах
Камышов В.М., Белышева Г.М., Малахова Н.А., Стожко Н.Ю.,Алешина Л.В. (стр.102)
90
Потенциометрическое определение циансодержащих пиретроидных соединений в промышленных препаратах
Каранди И.В., Бузланова М.М., (стр.103)

Содержание

91
Вольтамперометрия интермедиатов электрополимеризации виниловых спиртов
Карпинец А. П. (стр.104)
92
Специфика электровосстановления карбонильных соединений в системах метанол-бензол и метанол-диоксан
Карпинец А.П. (стр.105)
93
Берлинская Лазурь - трансдьюсер для электрохимической детекции пероксида водорода. Применение для разработки биосенсоров
Карякин А., Карякина Е., (стр.106)
94
Определение серебра в фиксажных растворах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом обновляемом электроде
Кирюшов В.Н., Вайс А.А., Скворцова Л.И. (стр.107)
95
Влияние электрохимических реакций с участием водорода на определение щелочных и щелочноземельных металлов методом ИВА
Ковалева С.В., Гладышев В.П., Чикинева Н.В. (стр.109)
96
«Расчетный метод» определения точки эквивалентности в методе амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами
Кожевников И.В., Гаврилова И.С., (стр.110)
97
Иммуносенсор для диагностики клещевого энцефалита
Козицина А.Н., Брайнина А.З., (стр.111)
98
Метод ИВА в мониторинге тяжелых металлов в звеньях техногеннозависимых пищевых цепей
Колесникова Е.В., Пьяных Г.М., Гладышев В.П. (стр.112)
99
Оценка полноты сорбции платиновых металлов, золота и серебра активированным углем из хлоридных сред методами ИВА и РФА
Колпакова Н.А., Агеева Л.Д., Ковыркина Т.В., Поцяпун Н.П. (стр.112)

Содержание

100
Оценка механизма и кинетики сорбции платины, палладия, золота и родия активированным углем из хлоридных сред, облученных ультрафиолетом
Колпакова Н.А., Буйновский А.С., Агеева Л.Д., Ковыркина Т.В. (стр.114)
101
Кинетика и механизм электрохимического концентрирования платины и родия на ртутно-графитовомплатиновом и оксидно-танталовом электродах
Колпакова Н.А., Дьяченко А.Н., Борисова Н.В., Андреев М.Г. (стр.115)
102
Определение теллура на серебряном электроде в щелочных растворах
Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Тастанова А.М. (стр.116)
103
Кулонометрический метод определения технеция
Кондаков В.М., Беклемышев В.Г., Семенов Е.Н. (стр.117)
104
Изучение механизма межфазной разности потенциалов при экстракции-реэкстракции
Кондаков В.М., Семенов Е.Н., (стр.118)
105
Разработка методов контроля технологических процессов, основанных на измерении межфазной разности потенциалов, возникающей при экстракции-реэкстракции
Кондаков В.М., Семенов Е.Н., Малый Е.Н. (стр.120)
106
Электрохимический способ определения активности антиоксидантов
Короткова Е.И., Карбаинов Ю.А., Журавков С.П. (стр.121)
107
Проточный электродиализ на переменном токе в пробоподготовке жидких сред для электрохимических методов анализа
Косьяненко О.А., Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М. (стр.122)
108
Использование нового метода иммобилизации ферментов в мембране Нафион для улучшения свойств биосенсоров
Котельникова Е.А., Лукачева Л.В., Карякин А.А. (стр.123)

Содержание

109
Адсорбционные волны на вольтамперограммах молибдена(VI) с азосоединениями
Кочелаева Г.А., Прохорова Г.В., Иванов В.М. (стр.124)
110
Высокотемпературная потенциометрия расплавов хлоридов железа (II) с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов
Крицкая Е.Б., Гершунина В.Я., Бурылев Б.П., Костенко Н.Б. (стр.125)
111
Электрохимические методы анализа и исследования природных вод
Кудрявцева В.А., Макарова Е.Д., Бережковская О.М., Левит Р.Л., Кубанкова Н.В. (стр.126)
112
Моделирование и динамика состава поверхностного слоя мембраны и аналитические характеристики фторидселективного электрода
Кузнецова И.В., Сиванова О.В., Хмелев С.С. (стр.127)
113
Твердоконтактные потенциометрические сенсоры, селективные к ПАВ различных типов
Кулапин А.И., Аринушкина Т.В., (стр.128)
114
Повышение селективности твердоконтактных ПАВ-сенсоров
Кулапин А.И., Овчинский В.А., (стр.130)
115
Физико-химические характеристики соединений Ва-полиэтоксилат-тетрафенилборат и электроаналитические свойства мембран на их основе
Кулапина Е.Г., Апухтина Л.В., (стр.131)
116
Динамические характеристики мембран на основе катионных комплексов и органических ионообменников
Кулапина Е.Г., Апухтина Л.В., Баринова О.В. (стр.132)
117
Применение селективных электродов в анализе биологических объектов
Кулапина Е.Г., Королева С.А., (стр.133)

Содержание

118
Селективные электроды для определения органических соединений
Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., (стр.134)
119
Транспортные свойства мембран на основе соединений металл-полиэтоксилат-татрафенилборат
Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Королева С.А., Апухтина Л.В., Третьяченко Е.В. (стр.135)
120
Вольтамперометрическое определение кобальта с использованием модифицированного угольно-пастового электрода
Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., (стр.137)
121
Вольтамперометрия при оценке типа проводимости поверхностного слоя карбидов и нитратов титана
Курбатов Д.И., Булдакова Л.Ю., Жиляев В.А. (стр.138)
122
Определение гербицидов сим-1,3,5-триазиновогоряда с использованием амперометрической иммуноферментной системы
Кутырева М.П., Медянцева Э.П., Ильичева Н.Ю., Будников Г.К.,Еремин С.А. (стр.139)
123
Применение полярографии в контроле производства ортофена
Левина В.И., Хмельницкая Е.Ю., Рябова С.Ю., Григорьев Н.Б. (стр.140)
124
Изучение возможности снижения предела обнаружения при определении сероорганических соединений методом инверсионной вольтамперометрии
Лейтес Е.А., Глухова Н.А., Медведева И.А. (стр.141)
125
Применение пленок модифицированного полиметилакрилата в качестве сенсора для вольтамперометрического определения металлов
Лямина Г.В., Князева Е.П., Мокроусов Г.М. (стр.142)
126
Вольтамперометрия молекулярных комплексов линкомицина с пара-нитроаналином, пара-нитрофенолом и пара-оксиметилнитробензолом.
Майстренко В.Н., Гусаков В.Н., Сафиуллин Р.Р., Лисицкий В.В. (стр.143)

Содержание

127
Химически модифицированные электроды:теоретические проблемы и перспективы применения
Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., (стр.144)
128
Селективное вольтамперометрическое определение замещенных фенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных пористыми полимерными сорбентами
Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р. (стр.146)
129
Толстопленочные модифицированные графитовые электроды в инверсионной вольтамперометрии
Малахова Н.А., Стожко Н.Ю., (стр.147)
130
Механизм ингибирования иодид-ионами каталитической предволны в системах Ti (IV) – H2SO4 – SCN-, Ti (IV) – H2SO4 – H2C2O4
Малука Л.М., Ныренков А.В., (стр.148)
131
Электроаналитические свойства некоторых пленочных оксидных электродов
Маринина Г.И., Резник М.Ф., Гордиенко П.С. (стр.149)
132
Метод потенциостатической кулонометрии для определения хрома и меди при их совместном присутствии
Маркова И.В. (стр.150)
133
Электрохимические особенности модифицированного углеродно-волокнистого электрода (УВЭ)
Матакова Р.Н., Бадавамова Г.Л., (стр.151)
134
Инверсионная вольтамперометрия церия на твердых электродах
Матакова Р.Н., Кенжеханова Ж.Т., Бадавамова Г.Л. (стр.152)
135
Аналитические возможности иммунологических реакций с вольтамперометрическим контролем
Медянцева Э.П. (стр.153)

Содержание

136
Прецизионная кулонометрия при контролируемом потенциале. Инструментальные погрешности
Могилевский А.Н. (стр.154)
137
Автоматизированная кулонометрическая установка с контролируемым потенциалом
Могилевский А.Н., Целов В.А., Фабелинский Ю.И., Мясоедов Б.Ф., Чубукова Т.М. Гусев В.Н., Аникин А.Я. (стр.156)
138
Исследование условий формирования тонких пленочных покрытий на графите применительно к системе ртуть-галлий-цинк
Надежина Л.С., Реус Т.Б., (стр.157)
139
Сенсоры для определения газовых компонентов в атмосферном воздухе и газовых средах
Насимов А.Н., Абдурахманов Э.А., Бертков А.Т., Лутфулаев З.Л., Насимов Х.М., Нормудов З.Н., Хощимов Т.Ж., Салихджанова Р.М.-Ф. (стр.158)
140
Электрохимический анализ в турбулентных потоках электролитов
Некрасов Л.Н., Алексеев В.Н., Графов Б.М., Мартемьянов С.А.. Хомченко Т.Н. (стр.159)
141
Катионселективные электроды на основе каликс[4,8]аренов
Немилова М.Ю., Шведене Н.В., Гулина Н.Ю., Шокова Э.А., Ковалев В.В. (стр.160)
142
Расчет характеристик анодных пиков в инверсионной вольтамперометрии с помошью интерполяционных формул
Немов В.А. (стр.161)
143
Компьютерное моделирование задач массопереноса в тонкослойных системах
Немов В.А., Сапожников Ю.А., (стр.162)
144
Изучение влияния матричного состава на определение токсичных элементов в водах Подмосковья методом ИВА
Нестерина Е.М., Бебешко Г.И., (стр.163)

Содержание

145
Изучение условий регенерации поверхности стеклоуглеродного электрода при определении токсичных элементов в водах Подмосковья
Нестерина Е.М., Бебешко Г.И., (стр.164)
146
Ферментный потенциометрический метод определения констант диссоциации тиохолина
Никольская Е.Б. (стр.166)
147
Исследование равновесия в системах серебро (палладий, золото)-трииодид калия. Использование трииодида в качестве амперометрического титранта
Новохатько О.В., Шевченко Ю.И., Супрунович В.И. (стр.167)
148
Водорастворимые комплексообразующие полимеры в инверсионном вольтамперометрическом анализе
Осипова Е.А., Каменев А.И., Шкинев В.М., Сладков В.Е., Ануров В.Л. (стр.168)
149
Амперометрическое детектирование ионов металлов в виде комплексов с унитолом в ВЭЖХ
Осипова Е.А., Шаповалова Е.Н., Офицерова М.Н., Подлесных С.В. (стр.169)
150
Инверсионное вольтамперометрическое определение ионов тяжелых металлов и ПАВ в природных и сточных водах
Петров С.И., Иванова Ж.В., (стр.170)
151
Электрохимия границы раздела электролитов и аналитическая химия
Петрухин О.М. (стр.172)
152
О введении в действие ГОСТ Р на вольтамперометрический метод анализа
Пикула Н.П., Слепченко Г.Б., (стр.174)
153
Селективность модифицированных иодом редоксметрических электродов и их применение в потенциометрическом анализе окислителей (активный кислород, озон, пероксид водорода, молекулярный кислород)
Писаревский А.М., Полозова И.П., Каверин А.В., Львова Т.И. (стр.175)

Содержание

154
Достижения и перспективы использования проточно-инжекционной кондуктометрии в аминокислотных средах
Пискунова М.С., Сергеев Г.М, (стр.176)
155
Определение ртути и мышьяка в экологических и пищевых объектах методом инверсионной вольтамперометрии
Пичугина В.М., Земан Л.П., Слепченко Г.Б., Пикула Н.П. (стр.177)
156
Определение тяжелых металлов методом амперометрического титрования с предварительным флотационным концентрированием
Плаксиенко И.Л., Ильченко Н.В., Супрунович В.И. (стр.178)
157
Синтетический алмаз—новый электродный материал
Плесков Ю.В. (стр.179)
158
Инверсионно-вольтамперометрическое изучение взаимодействий в электроосажденных сплавах на основе меди
Поветкин В.В., Захаров М.С., Муслимов Р.Р., Иванова Т.Е., Ведерникова А.В. (стр.180)
159
Потенциометрия в гальванических цепях с мембранными ионоселективными электродами и омагниченной обессоленной водой в ячейке, как средство физико-химического тестирования, био- и геофизического мониторинга по Дж. Пиккарди
Поляк Э.А. (стр.182)
160
Моделирование и аппроксимация кривых потенциометрического титрования
Поляк Э.А. (стр.182)
161
Некоторые возможности метрологической самооценки при химико-аналитическом контроле с применением электрохимических методов анализа
Поляк Э.А. (стр.183)
162
Применение ионоселективных электродов при химико-аналитическом контроле эффектов активации водных систем
Поляк Э.А., Матусевич В.С., (стр.185)

Содержание

163
Использование медьселективных электродов при непрерывном контроле концентрации ионов меди в хлоридсодержащих растворах
Поляк Э.А., Матусевич В.С., Зазимко Е.А., Дербышев А.С. (стр.186)
164
Аналитические отклики ионов кальция и магния, полученные с помощью ионоселективных электродов, использование при исследовании кинетики кристаллизации и накипеотложения
Поляк Э.А., Матусевич В.С., Козлов В.А.. (стр.187)
165
Амперометрическое титрование нитрат-ионов раствором сернокислого закисного железа
Поляк Э.А., Родионова Л.А., (стр.188)
166
Некоторые компоненты состава мембран фосфатселективного электрода
Поляк Э.А., Шевелина С.С., (стр.190)
167
Использование адсорбционных эффектов для повышения чувствительности полярографического определениямолибдена и меди в присутствии органических реагентов
Ревенко М.Д., Кирияк Л.Г., Мерян В.Т., Казак Т.А. (стр.191)
168
Электрогенерированная хемилюминесценция (ЭХЛ) органических соединений - новый метод биомедицинских исследований и иммуноанализа
Рожицкий Н.Н. (стр.192)
169
О применении производных первого и второго порядков в инверсионной вольтамперометрии (ИВ) некоторых металлов при линейной и ступенчатой развертке потенциалов
Романенко С.В., Стасюк Н.В., (стр.194)
170
Об аппроксимации базовой линии в инверсионной вольтамперометрии сплайн-функцией степени 2,5
Романенко С.В., Романенко Э.С., (стр.195)
171
Микроэлектроды: предельные диффузионные токи и электрохимический импеданс в условиях естественной конвекции
и электрохимический импеданс в условиях естественной конвекции
Ротенберг З.А., Дрибинский А.В., Луковцев В.П. (стр.196)

Содержание

172
Электрокаталитические процессы в анализе природных и промышленных объектов
Рувинский О.Е. (стр.197)
173
Потенциометрия кинетики экстракции в системах растительные масла - водный этанол - реагенты и проблемы определения кислотного числа
Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я. (стр.199)
174
Электрокаталитические реакции кобаламинов в косвенной полярографии
Рувинский О.Е., Ненашева Л.В., (стр.200)
175
Современные пути и средства автоматизации вольтамперометрического анализа
Салихджанова Р.М.-Ф., Горобец А.И. (стр.201)
176
Использование модицифированных угольно-пастовых электродов для селективного концентрирования и определения ароматических динитросоединений в вольтамперометрии
Сапельникова С.В., Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х. (стр.203)
177
Перспективы применения инверсионно-вольтамперометрического анализа с пробоподготовкой
Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н., (стр.204)
178
Полимерные N-арил-3-аминопропионовые кислоты - перспективные материалы для мембран медьселективных электродов
Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Сираева О.М., Герт Н.В., Вшивков А.А., Ятлук Ю.Г. (стр.205)
179
Новые возможности проведения вольтамперометрического эксперимента
Соколов М.А., Каменев А.И., (стр.206)
180
Классификация математических моделей электроаналитических сигналов в форме пиков, основанных на элементарных функциях
Стромберг А.Г., Романенко С.В., (стр.207)

Содержание

181
Теоретические основы и перспективность использования амперодинамического титрования
Супрунович В.И., Плаксиенко И.Л., Новохатько О.В. (стр.209)
182
Вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды
Сурова Н.А. (стр.210)
183
Электрохимическое изучение взаимодействия салицилогидроксамовой кислоты с бором(III)
Сурова Т.В., Иканина Т.В., Булдакова Л.Ю., Табаринцев М.В. (стр.211)
184
Дробное интегрирование и дробное дифференцирование половинного порядка дискретных вольтамперометрических сигналов
Сухарев А.А., Вяселев М.Р., (стр.212)
185
Формирование чувствительных элементов газовых сенсоров
Тарасенкова И.В., Тураева М.С., (стр.213)
186
Использование режима высоковольтного накопления для уменьшения влияния ПАВ в инверсионной вольтамперометрии
Тарасова В.А., Кирюшов В.Н., Бек Р.Ю. (стр.214)
187
Фотохимическая подготовка проб для целей ИВА
Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Рейзова М.В. (стр.215)
188
Исследование комплексообразования кристаллического фиолетового с ртутью (II) для аналитических целей
Темердашев З.А., Цюпко Т.Г., Перекотий В.В., Алиева Э.Ш. (стр.216)
189
Современное состояние и перспективы развития вольтамперометрии p- и d-элементов с применением комплексных минерально-органических фоновых электролитов
Трубачев А.В., Курбатов Д.И., Шумилова М.А. (стр.217)
190
Вольтамперометрическое обнаружение элементов фторидселективным электродом
Тураева М.С., Пегова И.А., (стр.218)

Содержание

191
Теория электровосстановления анионов с участием доноров протонов в лимитирующей стадии разряда
Федорович Н.В. (стр.219)
192
Каталитическая волна водорода в системах нитрозильных коиплексов Fe(II)
Фицев И.М., Торопова В.Ф., Будников Г.К. (стр.220)
193
Вольтамперометрические преобразователи для определения следовых содержаний различных компонентов
Хайрулин Б.К., Давлетчин Д.И., Горобец А.И., Колбанев А.А. (стр.221)
194
Использование вольтамперометрических данных для определения физико-химических параметров биоспецифических взаимодействий
Халдеева Е.В., Медянцева Э.П., Шушарина А.Е., Будников Г.К. (стр.222)
195
Электрохимические сенсоры для определения азотосодержащих веществ в газовых средах
Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е., (стр.223)
196
Ионоселективные электроды с откликом на некоторые лекарственные препараты
Харитонов С.В., Горелов И.П., (стр.224)
197
О пределах обнаружения папаверин-селективных электродов
Харитонов С.В., Горелов И.П., (стр.225)
198
Полярографический метод анализа дихлорида N,N—ди(2-хлорэтил)фосфамида
Хмельницкая Е.Ю., Романова О.Б., Сорокина И.К., Григорьев Н.Б. (стр.226)
199
Теория и практика твердотельных электрохимических газовых сенсоров для мониторинга воздушной среды
Чвирук В.П., Люничева А.И., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Заверач Е.М., Букет А.И. (стр.227)

Содержание

200
Твердотельные электрохимичесике системы и сенсоры на их основе
Чвирук В.П., Люничева О.В., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Букет А.И., Заверач Е.М. (стр.229)
201
Возможности использования сернокислых растворов рубеановодородой кислоты в потенциометрическом титровании
Чеботарев В.К., Петров Б.И., Вяткина Н.Г., Шербакова Л.В., Мосунова А.Е., Парнева Т.В. (стр.230)
202
Антипирилрубеановодородная кислота – новый потенциометрический титрант. Определение серебра и палладия
Чеботарев В.К., Петров Б.И., Щербакова Л.В., Агеева М.В. (стр.231)
203
Направленный синтез, прогнозирование и практическое применение серосодержащих реагентов в потенциометрическом анализе
Чеботарев В.К., Чигиринцев В.Д., Краев Ю.К., Петров Б.И., Вайгант Н.Е., Щербакова Л.В., Воронкина И.В., Невская Н.В., Т.В. Парнева Т.В., Мосунова А.Е. (стр.232)
204
Электроосаждение двух форм осадка малорастворимого соединенияна поверхности металлического электрода при инверсионно-вольамперометрическом определении анаонов
Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С. (стр.235)
205
Электроосаждение пористой пленки малорастворимого соединения на поверхности металлического и индифферентного электродов в условиях применения метода инверсионной вольтамперометрии
Чемезова К.С., Хлынова Н.М., Захаров М.С. (стр.236)
206
Моделирование процесса очистки полупроводникового кремния с использованием метода вольтамперометрии
Чернова Е.Е., Карбаинов Ю.А., (стр.237)
207
Электрохимические методы определения полимерного поверхностно-активного вещества
Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Даниленко Л.Н., Портретный В.П. (стр.238)

Содержание

208
Использование электродов, модифицированных металлофталоцианинами, в проточном анализе серосодержащих органических соединений
Шайдарова Л.Г., Зарипова С.А., Фомин А.Ю., Будников Г.К., Фицев И.М. (стр.239)
209
Амперометрическое детектирование с помощью электродов на основе переносчиков электронов в системе холинэстераза - бутирилтиохолин иодид
Шайдарова Л.Г., Фомин А.Ю., Медянцева Э.П., Будников Г.К. (стр.240)
210
Салицилат-селективный электрод на основе электрополимеризованного тетрааминофталоцианата меди(II)
Шведене Н.В., Лейзерович Н.Н., Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В., Томилова Л.Г. (стр.241)
211
Металлофталоцианиты как активные компоненты мембран ИСЭ
Шведене Н.В., Лейзерович Н.Н., Томилова Л.Г., Плетнев И.В. (стр.242)
212
Использование 3-(4-толилазо)фенилборной кислоты для ионометрического определения полигидроксисоединений
Шведене Н.В., Плетнев И.В., Назарова И.А., Старушко Н.В. (стр.244)
213
Изучение комплексов гидроксамовых N-арилзамещенных кислот и борной кислоты в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ
Шведене Н.В., Плетнев И.В., Назарова И.А., Старушко Н.В. (стр.245)
214
Селективное определение сурьмы методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированном родамином С электроде
Шелковников В.В., Соловьева Л.Н., (стр.246)
215
Потенциостатическая кулонометрия неорганических веществ последнего десятилетия
Широкова В.И., Кабанова О.Л., Мясоедов Б.Ф. (стр.247)
216
Электрохимическое детектирование в проточно-инжекционном анализе: определение благородных металлов
Шпигун Л.К. (стр.249)

Содержание

217
Влияние предшествующей ультразвуковой обработки на необратимые полярографические волны ионов титана (VI) и хрома(III)
Шурай С.П., Малука Л.М., Рувинский О.Е. (стр.252)
218
Ионселективные электроды в анализе готовых препаратов и производстве антибиотиков
Щеглова Т.В., Щеглова Н.В., Головнев Н.Н. (стр.253)
219
Использование тиопирина в потенциометрическом титровании
Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарев В.К., Агеева М.В. (стр.254)
220
Низковольтная катодная люминесценция тяжелых металлов на электродах с барьерными диэлектрическими слоями и ее применение в анализе
Ягов В.В., Коротков А.С., Оленин А.Ю. (стр.255)
221
Газочувствительный сенсор для определения химически активных газов в воде и воздухе
Ягодина О.В., Никольская Е.Б., (стр.256)
222
Амперометрическое определение пероксида водорода с применением электродов, модифицированных Берлинской Лазурью. Повышение стабильности электрокатализатора
Янечко П.А., Карякин А.А., (стр.257)

Авторский указатель

Абдуллин И.Ф. 1 2
Абдурахманов Э.А. 139
Агеева Л.Д. 99 100
Агеева М.В. 202 219
Айтюрина Т.Г. 22
Акенеев Ю.А. 4
Аккалиева Ш.А. 3
Александрова Т.П. 11
Алексеев В.Н. 140
Алешина Л.В. 89
Алиева Э.Ш. 188
Алов Н.В. 84
Алпатова Н.М. 210
Андреев М.Г. 101
Андриянова Т.В. 81
Аникин А.Я. 137
Анисимова Л.С. 4
Ануров В.Л. 5 148
Апухтина Л.В. 115 116 119
Аринушкина Т.В. 113
Ахмадьярова Д.И. 83

Авторский указатель

Home

Бабич Г.А. 6
Бабич Л.В. 36
Бабкина С.С. 7
Бадавамова Г. Л. 133 134
Бадакшанов Р. М. 8
Баринова О. В. 9 116
Баулин В.Е. 66
Бебешко Г.И. 10 144 145
Бек Р.Ю. 11 186
Беклемышев В.Г. 103
Белаш Е.М. 12
Белов Д.А. 5
Белышева Г.М. 89
Белюстин А.А. 13
Бережковская О.М. 111
Бертков А.Т. 139
Бессарабова И.М. 70
Боблева Ю.В. 14 78
Боржицкая А.В. 15
Борисова Н.В. 101
Борисова Н.С. 73 74 75
Бормотова Ю.И. 16

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Брайнина Х.З. 17 18 73 97
Будников Г. К. 2 16 19 59 60 61 122 192 208 209 194
Бузланова М.М. 90
Буйновский А.С. 100
Букет А.И. 199 200
Булдакова Л.Ю. 20 120 121 183
Бурахта В.А. 21 22
Бурылев Б. П. 110
Быкова Л. Н. 23 24 25 83
Быковская Е.Ю. 67

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Вагин М.Ю. 26
Вайгант Н.Е. 203
Вайс А.А. 94
Варварица В.П. 63
Васюков А.Е. 27
Вахобова Р.У. 28
Вдовина О.В. 30
Ведерникова А.В. 158
Великанова Т. В. 29 30 31
Венедиктова А.Г. 23
Вильке С. 58
Витер И.П. 84
Власов Ю. Г. 32
Воробьева Г.С. 42 43
Воронкина И.В. 203
Воронова О.Б. 187
Вшивков А.А. 178
Выскубова Е.Н. 173
Вяселев М.Р. 33 34 184
Вяткина Н.Г. 201

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Гаврилова И.С. 96
Гармонов С.Ю. 60
Герт Н.В. 178
Гершунина В.Я. 110
Гецина М.Л. 35
Гладышев В.П. 6 36 37 95 98
Глухова Н.А. 124
Головнев Н.Н. 218
Гордиенко П.С. 131
Горелов И.П. 196 197
Горобец А.И. 38 39 83 175 193
Гороховская В.И. 40
Гороховский В.М. 41 42 43
Горшков В.С. 44
Графов Б.М. 140
Григорьев Н.Б. 45 46 47 123 198
Григорьев С.В. 76
Гришечкина М.В. 69
Гулина Н.Ю. 141
Гунцов А.В. 48 49 50
Гусаков В.Н. 126
Гусев В.Н. 137

А
Б
В
Г
Д
Е
Ж
З
И
К
Л
М
Н
О
П
Р
С
Т
У
Ф
Х
Ц
Ч
Ш
Щ
Э
Ю
Я

Авторский указатель

Давлетчин Д.И. 38 39 83 193
Даниленко Л.Н. 207
Данилов А.В. 45 47
Дедов А.Г. 51
Демин В.А. 52 53
Демкин А.М. 54
Денисова А.Е. 55 56
Дербаши И.И. 39
Дербышев А.С. 163
Дерий В.В. 13
Дрибинский А.В. 57 171
Дунаева А.А. 58
Дьяченко А.Н. 101

Евгеньев М.И. 59 60
Евтюгин Г.А. 61
Езерская Н.А. 62
Еланский Г.Н. 63
Еремин С.А. 122
Ермаков С.С. 15 64
Есипова М.В. 65

Авторский указатель

Жиляев В.А. 121
Жуков А.Ф. 66
Жуковский В.М. 29
Жуковский Ю.Г. 67
Журавков С.П. 106

Заверач Е.М. 68 199 200
Зазимко Е.А. 163
Заичко А.В. 76
Зайцев Н.К. 51 69
Зайцев П.М. 51 69
Зарипова С.А. 208
Захаров В.А. 70
Захаров М.С. 49 158 204 205
Захарова О.М. 50
Захарова Э.А. 71 72
Захарчук Н.Ф. 73 74 75
Земан Л.П. 155
Зявкина Ю.И. 7

Авторский указатель

Иванов В.М. 109
Иванов И.Ю. 76
Иванов С.С. 63 79
Иванов Ю.А. 76
Иванов Ю.И. 77
Иванова Ж.В. 150
Иванова Т.Е. 158
Ивановская Е.А. 14 78
Ивановская И.С. 13
Игнатов В.И. 63 79
Изаак Т.И. 80
Иканина Т.В. 183
Ильичева Н.Ю. 122
Ильченко Н.В. 156
Ильясова Р.Р. 128

Авторский указатель

Home

Кабанова О.Л. 55 56 81 215
Каверин А.В. 82 153
Кадыкова Е.А. 83
Казак Т.А. 167
Калачева Н.В. 16
Каменев А.И. 52 84 85 86 87 88 148 179
Камышов В.М. 89
Каранди И.В. 90
Карбаинов Ю.А. 14 106 206
Карелина В.В. 44
Карпинец А. П. 91 92
Карякин А.А. 26 93 108 222
Карякина Е.Е. 93
Келлерман Д.Г. 44
Кенжеханова Ж.Т. 134
Килина И.К. 77
Кирияк Л.Г. 167
Кирюшов В.Н. 11 94 186
Киселева И.Н. 62
Китаева Н.А. 71
Климова Л.И. 40
Клячко Н.Л. 26
Князева Е.П. 125
Ковалев В.В. 141

Авторский указатель

Ковалева Е.Г. 20
Ковалева С.В. 6 36 37 95
Коваленко М.А. 85
Ковальский К.А. 84 85 87
Ковыркина Т.В. 99 100
Кожевников И.В. 96
Козицина А.Н. 97
Козлов В.А. 164
Козыбаев А. 3
Колбанев А.А. 193
Колесникова Е.В. 98
Колпакова Н.А. 99 100 101
Колычева Н.В. 58
Конакбаева Э.Г. 102
Кондаков В.М. 103 104 105
Коробова И.В. 207
Королева О.Н. 83
Королева С.А. 117 119
Коротков А.С. 220
Короткова Е.И. 106
Костенко Н.Б. 110
Косьяненко О.А. 107
Котельникова Е.А. 108
Кочелаева Г.А. 109

Авторский указатель

Home

Кочемировский В.А. 64
Краев Ю.К. 203
Красный Д.В. 69
Крицкая Е.Б. 110
Кубанкова Н.В. 111
Кубышева И.В. 18
Кудашева Ф.Х. 176
Кудрявцева В.А. 111
Кузелев Н.Р. 63
Кузнецова И.В. 112
Кузнецова Л.П. 67
Кулагин Е.М. 36 107
Кулапин А.И. 113 114
Кулапина Е.Г. 9 115 116 117 118 119
Кунашева З.Х. 22
Курбатов Д.И. 20 44 120 121 189
Кутырева М.П. 122
Кушмирук А.И. 199 200

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Левина В.И. 47 123
Левит Р.Л. 111
Легин А.В. 32
Лейзерович Н.Н. 210 211
Лейтес Е.А. 124
Ли Н.И. 43
Лимин Б.Е. 52 53
Линючева О.В. 68 199 200
Лисицкий В.В. 126
Лукачева Л.В. 108
Лукашкин Н.Д. 63
Луковцев В.П. 171
Луковцева Н.В. 57
Лутфулаев З.Л. 139
Лушов К.А. 86 87
Львова Т.И. 153
Лямина Г.В. 125

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Майстренко В.Н. 126 127 128 176
Макарова Е.Д. 111
Малахова Н.А. 89 129
Малука Л.М. 130 217
Малый Е.Н. 105
Маринина Г.И. 131
Маркова И.В. 81 132
Мартемьянов С.А. 140
Матакова Р.Н. 133 134
Матусевич В.С. 162 163 164
Медведева И.А. 124
Медянцева Э.П. 16 122 135 194 209
Мендалиева Д.К. 3
Мержа А.Н. 76
Мерян В.Т. 167
Митяшина С.Г. 30
Михайлова Л.Ю. 67
Могилевский А.Н. 136 137
Мокроусов Г.М. 80 125
Молочников Л.С. 20
Москвин Л.М. 15
Мосунова А.Е. 201 203

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Мочаловский С.Е. 57
Мурин И.В. 13
Муслимов Р.Р. 158
Мясоедов Б.Ф. 137 215

Авторский указатель

Home

Надежина Л.С. 138
Назаров Б.Ф. 37 76
Назарова И.А. 212 213
Насимов А.Н. 139
Насимов Х.М. 139
Невская Н.В. 203
Некрасов Л.Н. 140
Немилова М.Ю. 141
Немов В.А. 142 143
Ненашева Л.В. 174
Нестерина Е.М. 10 144 145
Неудачина Л.К. 178
Нефедов А.Н. 102
Нефедов С.В. 199 200
Никольская Е.Б. 146 221
Новиков А.В. 25
Новицкий Б.Е. 195
Новохатько О.В. 147 181
Нормудов З.Н. 139
Носкова Г.Н. 76
Ныренков А.В. 130

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Овсянникова Е.В. 210
Овчинский В.А. 114
Оленин А.Ю. 220
Осипова Е.А. 5 148 149
Осколок К.В. 84
Острасть М.С. 76
Офицерова М.Н. 149

Павлюк А.В. 51
Парнева Т.В. 201 203
Пачаджанов Д.Н. 28
Пегова И.А. 190
Перекотий В.В. 188
Петров Б.И. 201 202 203 219
Петров Л.А. 20
Петров С.И. 150
Петрова Н.Я. 39
Петрухин О.М. 58 66 151
Пикула Н.П. 152 155
Писаревский А.М. 82 153
Пискунова М.С. 154
Пичугина В.М. 155

Авторский указатель

Home

Плаксиенко И.Л. 156 181
Плесков Ю.В. 157
Плетнев И.В. 211 212 213
Поветкин В.В. 158
Подкорытов А.Л. 29
Подлесных С.В. 149
Полозова И.П. 153
Поляк Э.А. 159 160 161 162 163 164 165 166
Портретный В.П. 207
Поцяпун Н.П. 99
Пронкин А.А. 13
Прохорова Г.В. 109
Пьяных Г.М. 98

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Рачинская Г.Ф. 28
Ревенко М.Д. 167
Резник М.Ф. 131
Рейзова М.В. 187
Реус Т.Б. 138
Родионова Л.А. 165
Рожицкий Н.Н. 12 168
Романенко С.В. 169 170 180
Романенко Э.С. 170
Романова О.Б. 198
Ротенберг З.А. 57 171
Рубинская Т.Б. 107
Рувинский О.Е. 172 173 174 217
Рудницкая А.М. 32
Рузинова О.Л. 24
Румянцев А.Ю. 87 88
Рябова С.Ю. 123

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Салихджанова Р.-М.Ф. 38 39 46 83 139 175
Сапельникова С.В. 127 128 176
Сапожников Ю.А. 143
Сараева С.С. 18
Сараева С.Ю. 73
Сафиуллин Р.Р. 126
Свинцова Л.Д. 177
Семенов Е.Н. 103 104 105
Сергеев Г.М. 154
Сиванова О.В. 112
Сидаков А.А. 52
Сидоров Ю.Д. 43
Сираева О.М. 178
Скворцова Л.И. 11 94
Скорик Ю.А. 178
Сладков В.Е. 148
Слепченко Г.Б. 72 152 155
Слипченко В.Ф. 4
Соколов И.А. 13
Соколов М.А. 179
Соловьева Л.Н. 214
Сорокина И.К. 198

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Сочилина Е.Е. 67
Старушко Н.В. 212 213
Стасюк Н.В. 169
Стожко Н.Ю. 89 129
Стромберг А.Г. 180
Султанов Э.И. 33
Супрунович В.И. 147 156 181
Сурова Н.А. 182
Сурова Т.В. 183
Суслов С.Г. 51
Сухарев А.А. 33 184

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Табаринцев М.В. 183
Тарасенкова И.В. 185
Тарасова В.А. 11 186
Тастанова А.М. 102
Темердашев З.А. 187 188
Титов А.Н. 30 31
Толмачева Т.П. 76
Томилова Л.Г. 210 211
Торопова В.Ф. 192
Торопченова Е.С. 62
Третьяченко Е.В. 119
Трубачов А.В. 189
Тураева М.С. 185 190
Турова Е.Н. 2

Улахович Н.А. 7
Урманчеев Л.М. 34
Урусов Ю.И. 66

Авторский указатель

Фабелинский Ю.И. 137
Фальковская А.Л. 25
Федорович Н.В. 191
Фицев И.М. 192 208
Фомин А.Ю. 209
Фомина Т.А. 62
Фракийский Е.В. 66

Авторский указатель

Хайрулин Б.К. 193
Халдеева Е.В. 194
Халиуллин Ф.А. 8
Хамзаева Г.Ч. 28
Хамракулов Т.К. 195
Харитонов А.Б. 66
Харитонов С.В. 196 197
Харчук В.Г. 20
Хасаинова Л.И. 22
Хлынова Н.М. 204 205
Хмелев С.С. 112
Хмельницкая Е.Ю. 47 123 198
Хомченко Т.Н. 140
Хощимов Т.Ж. 139
Храмцова Н.А. 6 36
Хустенко Л.А. 76

Целов В.А. 137
Цюпко Т.Г. 187 188

Авторский указатель

Home

Чвирук В.П. 68 199 200
Чеботарев В.К. 201 202 203 219
Чемезова К.С. 204 205
Чернова Е.Е. 206
Чернова Н.А. 88
Чернова Р.К. 118 119
Чернышева Н.Н. 177
Чечекин Г.В. 47
Чигиринцев В.Д. 203
Чижов В.М. 64
Чикинева Н.В. 95
Чмиленко Ф.А. 207
Чоба М.А. 26
Чубукова Т.М. 137

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Home

Шайдарова Л.Г. 208 209
Шаповалова Е.Н. 149
Шарипова Н.С. 70
Шарудина С.Я. 173
Шведене Н.В. 141 210 211 212 213
Шевелина С.С. 90
Шевченко Ю.И. 147
Шелковников В.В. 214
Широкова В.И. 81 215
Шишмаков А.Б. 20
Шишминцева Н.Н. 31
Шкинев В.М. 5 148
Шокова Э.А. 141
Шольц Ф. 74 75
Шпигун Л.К. 216
Шредер У. 74
Штин С.А. 29
Шумилова М.А. 189
Шурай С.П. 217
Шушарина А.Е. 194

А Б В Г Д Е Ж З И К Л М Н О П Р С Т У Ф Х Ц Ч Ш Щ Э Ю Я

Авторский указатель

Щеглова Н.В. 218
Щеглова Т.В. 218
Щербакова Л.В. 201 202 203 219

Ягов В.В. 35 220
Ягодина О.В. 221
Янечко П.А. 222
Янченко М.Ю. 20 44
Ятлук Ю.Г. 178

Метод анализа

Home

Амперометрия: 8 58 59 96 108 122 139 147 149 151 156 165 167 181 199 200 207 209 216

Анализ в проточных системах: 154 216 222

Вольтамперометрия: 3 4 7 16 19 28 33 34 36 37 38 39 44 46 47 58 62 64 65 69 71 72 77 80 87 88 91 93 102 106 109 121 125 126 127 128 151 157 171 175 176 184 189 193 194 207 208

Вольтамперометрия инверсионная: 5 6 11 14 15 18 20 28 41 48 49 50 52 53 57 69 73 74 75 76 78 79 83 84 85 86 87 89 94 95 98 99 100 101 102 111 120 124 127 129 133 134 135 138 142 143 144 145 148 150 152 155 158 167 169 170 177 179 180 182 183 186 187 188 189 190 204 205 206 214 216

Ионометрия: 10 29 69 111 116 118 119 151 212 213

Ионоселективные электроды: 9 13 24 25 29 30 31 32 66 70 112 117 118 141 159 162 163 164 166 178 190 196 197 210 211 213 216 218

Кондуктометрия: 69 154

Кулонометрия: 1 2 8 19 54 55 56 59 62 103 132 136 137 215

Обзоры: 1 19 76 127 151 154 172 215 216

Общие вопросы: 17 42 46 63 73 81 136 152 161 187 191

Полярография: 6 27 40 45 51 60 92 123 130 167 172 174 192 198 217

Метод анализа

Home

Потенциометрия: 8 21 22 23 27 29 30 31 32 67 68 82 90 104 105 108 110 111 113 114 115 117 131 141 146 153 159 160 173 181 185 201 202 203 207 210 211 216 218 219 221

Приборы: 33 34 38 53 64 69 76 87 136 137 175 184

Сенсоры: 7 18 19 21 22 26 32 61 65 68 68 93 97 102 108 113 114 127 135 139 151 185 190 194 195 199 200 221 222

Теория: 33 48 49 50 65 88 96 127 138 140 142 143 151 158 169 170 171 172 180 184 189 203 204 205

Хроноамперометрия: 97

Хронопотенциометрия: 37

Электроды: 15 40 52 57 75 76 77 129 131 157 171

Электроды модифицированные: 70 84 85 89 114 120 125 127 128 129 133 153 176 208 209 214 216 222

Электрофорез и др.методы: 12 19 35 107 168 220

Объект анализа

Home

Биологические объекты: 4 7 7 9 12 14 16 19 26 45 72 78 90 93 97 117 177 182 194 208 212

Воды природные, питьевые, промышленные и др.: 6 10 18 21 22 27 32 57 71 79 82 83 89 111 113 113 114 115 122 129 144 145 149 150 152 153 156 162 163 167 168 176 177 185 186 187 193 207 209 216 221

Воздух, газовые среды: 6 68 139 195 199 200 221

Геологические объекты, руды, породы, почвы: 10 21 28 99 100 134

Лекарственные препараты: 4 7 8 9 14 45 47 67 78 116 118 123 135 196 197 198 212 218

Объекты окружающей среды: 10 16 36 61 65 67 90 98 118 124 127 128 133 154 154 155 168 176 182 199 214

Объекты черной и цветной металлургии: 28 30 31 110 120 147 158 202

Органические вещества (индивидуальные): 51 59 60 91 92 126 146

Пищевые продукты: 2 4 32 83 89 98 152 155 173 193

Полимеры, полимерные электролиты: 80

Полупроводники, ВТСП: 44 55 56 121 132 206

Технологические растворы: 23 24 24 25 41 42 43 94 106 118 129 177 207

Определяемый элемент

Home

Ag: 28 41 43 58 79 94 99 147 148 190 201 202 216 219

Al: 35

As: 83 89 98 155 177 193

Au: 28 99 100 190 201 216

B: 183 213

Ba: 56 95

Be: 190

Bi: 158 177 190

Br: 21

Ca: 32 35 95 117 164

Cd: 3 7 11 18 21 27 28 57 74 83 85 88 89 98 111 125 129 144 145 148 149 150 156 158 177 179 182 190 193 201 209

Ce: 134

Cl: 10 21 32

Cl_2: 199

Co: 16 27 30 83 120 149 190 199 201

CO_2: 185 221

Cr: 11 16 24 27 35 83 89 132 190 217

Cu: 5 11 18 20 21 25 27 28 32 35 56 57 83 85 89 98 111 125 129 132 133 138 144 145 148 149 150 156 158 162 163 167 177 178 179 182 186 193 201 209

F: 10 112

Fe: 16 32 35 43 72 74 83 110 157 182 192

Ga: 35

H: 199

H_2O_2: 93 222

Определяемый элемент

Home

H_2S:	199 221
HCl:	199
HF:	199
Hg:	15 28 55 83 98 111 129 148 149 155 177 182 187 188 190 193 201
I:	10 21 72 153
In:	35 88
Ir:	62 157 216
K:	10 35 58 117
Li:	13 80 95
Mg:	32 35 117 164
Mn:	32 35 89
Mo:	28 83 89 109 167 190
N:	6 9 36 157 195
Na:	32 35 58 95 117
Nb:	190
NH_3:	199 221
Ni:	16 27 29 83 89 149 190 201
NO:	45
NO_2:	10 47 139 199 221
NO_3^-	10 162 165 199
O:	44 82 139 206
O2:	199
O_3:	199
Pb:	5 11 18 21 28 31 35 83 85 88 89 98 111 125 129 133 144 145 148 150 156 158 169 177 179 182 190 193 201 218

Определяемый элемент

Home

Pd: 54 99 100 149 201 202 219
PO_4^{3-}: 166
Pt: 7 54 99 100 101
Rh: 100 101 99
Ru: 157
Sb: 10 177 188 190 214
Se: 72 190 219
Sn: 88 89 129 158 190
SO2: 199 221
SO_4^{2-}: 32
Sr: 35 95
Ta: 190
Tc: 103
Te: 102 190 201 219
Ti: 130 217
Tl: 35 158 169 190
U: 71
W: 28 190
Zn: 5 27 28 32 35 57 83 85 89 98 111 117 129 133 138 145 148 158 179 182 190 193 201 209

Биологически активные вещества: 7 97

Органические вещества: 2 4 7 8 12 14 19 22 36 51 60 61 65 66 67 70 90 90 91 92 93 106 113 115 115 118 122 123 124 124 126 127 128 128 135 141 141 146 150 154 157 173 174 176 176 194 196 197 207 208 209 210 211 212 213 218 207

Определяемый элемент

Home

Полимеры: 23