

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИСХАХ РАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ООО «НПП «ТОМЬАНАЛИТ»

Сборник трудов

Симпозиума «ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

*Симпозиум посвящен столетию со дня рождения
Армина Генриховича Стромберга*

13–17 СЕНТЯБРЯ 2010 ГОДА
ТОМСК

Сборник трудов симпозиума «Теория и практика электроаналитической химии». Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010
185 с.

В сборнике представлены материалы симпозиума «Теория и практика электроаналитической химии». В материалах освещается история развития и достижения научных школ и групп по инверсионной волтамперометрии и современное состояние некоторых перспективных направлений электрохимии. Значительное внимание уделено физико-химическим вопросам электроаналитической химии.

Статьи распределены по секциям и упорядочены
в алфавитном порядке по фамилии первого автора

Оргкомитет конференции:
634050, г. Томск, просп. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, корпус 8, ауд. 035
ags100@tpu.ru

© Авторы
© Томский политехнический университет

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ДОНЕЦК/СВЕРДЛОВСК/ЕКАТЕРИНБУРГСКОЙ ШКОЛЫ

Х.З. Брайнина

*Уральский государственный экономический университет,
620144 г. Екатеринбург, 8 Марта, 62
Донецкий период 1959–1968г.*

Предложены и развиты три варианта инверсионной вольтамперометрии твердых фаз, соответствующие следующим типам электродных реакций:

- 1) разряд — ионизация металлов на индифферентном твёрдом электроде — инверсионная вольтамперометрия металлов;
- 2) электрохимическое окисление — восстановление ионов переменной валентности, сопровождающееся образованием малорастворимого соединения на поверхности индифферентного электрода и растворение этих соединений — инверсионная вольтамперометрия ионов переменной валентности;
- 3) образование в результате анодной поляризации электрода малорастворимых соединений на поверхности электроактивного электрода и восстановление их — инверсионная вольтамперометрия анионов [1, 2].

Свердловск/Екатеринбургский период 1968–настоящее время

Разрабатываются методы, электрохимические сенсоры и приборы для анализа объектов окружающей среды и биологических жидкостей.

Уникальные свойства наноструктурированных материалов (НСМ), а именно, большая поверхностная энергия, обусловленная ненасыщенными атомными связями, высокая адсорбционная, каталитическая и электрохимическая активность делают НСМ весьма перспективными материалами для использования их в химическом и биохимическом анализе.

Изучены условия формирования и особенности электрохимического поведения ансамблей ультрамикро- и наноэлектродов, возникающих в первом случае в модифицирующих слоях и их сенсорные свойства. В результате полученных новых знаний об электрохимических свойствах наночастиц металлов создано новое поколение высокочувствительных сенсоров, продуцирующих электрический отклик на концентрацию определяемых ионов металлов в растворе, обоснованы новые подходы к снижению предела обнаружения элементов методом инверсионной вольтамперометрии [2–7].

Предложена математическая модель, описывающая процессы электроокисления наночастиц металлов, локализованных на поверхности индифферентного макроэлектрода. В отличие от предложенных ранее моделей, основанных на рассмотрении геометрических факторов (формы частиц и диффузионных зон) в предложенную модель введены термодинамические соображения, позволяющие учесть энергетические отличия ансамблей наночастиц от микро- и макроча-

стиц. Расчетным путем получено семейство вольтамперограмм и найдены характерные взаимосвязи различных параметров между собой. Анализ полученных данных позволяет, с одной стороны, предсказать форму и характерные особенности экспериментальных вольтамперограмм, с другой стороны получить информацию об энергетических свойствах наночастиц [8].

Рассматриваются процессы химического синтеза наночастиц с заданными свойствами, их взаимодействия с биологическими объектами, в частности, с живой клеткой, на примере клеток саркомы человека (эукариоты), бактерий *Escherichia Coli* (прокариоты), *Salmonella typhimurium* (патоген) и исследовано поведение комплексов клетка или антитело–наночастица в магнитном поле и в электрическом поле электрода. Показана возможность и выбраны условия использования магнитной сепарации в иммуноанализе.

Развиваются четыре основных направления использования нанокристаллических материалов в биологических и химических исследованиях:

- наночастицы как основа трансдьюсеров;
- наночастицы как маркёры в иммуноанализе;
- наночастицы как катализаторы в сенсорах-биомиметиках;
- наночастицы-сенсоры для оценки оксидантного/антиоксидантного состояния организма (оксидантного стресса) [9]:

В качестве методов исследования используются электрохимические, магнитные, оптические, электронно-микроскопические и гистохимические методы.

Информация используется для исследования электрохимических свойств наночастиц и разработки новых сенсоров и приборов для медицинских исследований и диагностики.

Список литературы

1. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твёрдых фаз. Москва: «Химия», 1972. 192с.
2. Brainina Kh. Stripping Voltammetry in Chemical Analysis. USA: J.Wiley&Sons, 1972. 222 p.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твёрдофазные реакции в электроаналитической химии. Москва: «Химия», 1982. 264 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. Москва: «Химия», 1988. 240 с.
5. Brainina Kh., Neyman E. Electroanalytical Stripping Methods. USA: J.Wiley&Sons, 1993. 198 p.

6. Stozhko N. Yu., Malakhova N. A., Fyodorov M. V. and Brainina Kh. Z. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2008. vol. 12. № 10. pp. 1185–1204.
7. Stozhko N. Yu., Malakhova N. A., Fyodorov M. V. and Brainina Kh. Z. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2008. vol. 12. № 10. pp. 1219–1230
8. Brainina Kh. Z., Galperin L. G., Galperin A. L. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2010. vol. 14. № 6. pp. 981–988.
9. Brainina Kh. Z., Alyoshina L. V., Gerasimova E. L., Kazakov Ya. E., Ivanova A. V., Beykin Ya. B., Belyaeva S. V., Usatova T. I., Khodos M. Ya. // Electroanalysis. 2009.vol.21. №3–5. pp. 618–624.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ БАЗЫ ДАННЫХ CHEMICAL ABSTRACTS

И.В. Зибарева, Л.С. Филатова

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
СО РАН, пр. Лаврентьева–9, 630090 Новосибирск*

С использованием базы данных **Chemical Abstracts (БД СА)** международной научно-технической информационной сети STN International проведен библиометрический анализ публикаций по вольтамперометрии (ВА) с 1927 по 2003 гг.

Для ~ 32000 публикаций ВА является основным концептом, так или иначе с ней связано ~ 60760 работ. Документы, для которых ВА — основной концепт, проанализированы по типам и годам публикации, языкам, странам, учреждениям, тематическим разделам и контролируемым терминам БД СА, авторам, изобретателям (для патентов), патентовладельцам, названиям журналов.

Более 90 % публикаций — статьи в журналах; обзоры составляют 5 %, патенты менее 3 %. Публикации по ВА присутствуют во всех 80 основных тематических рубриках БД СА, используемых для классификации реферируемых документов, что отражает широту её использования в химических исследованиях.

Доминирующий язык публикаций по ВА — английский, далее следуют русский и китайский.

Наибольший вклад в ВА внесли ученые США, Китая, Японии, СССР (России) и Германии. Наиболее продуктивные авторы — R.G. Compton, A.M. Bond и А.Г. Стромберг.

Наиболее часто статьи по ВА публиковались в J. Electroanal. Chem. / J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., Anal. Chem. и Electrochim. Acta.

Идентифицированы публикации, наиболее цитируемые на рубеже XX–XXI вв. (1997–2002 гг.).

Авторы благодарны Э.А. Захаровой (ТПУ) за инициирование интереса к ВА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского гуманитарного научного фонда (проект РГНФ № 04–03–00547а) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 08–06–00337).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В БЕСФЕРМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ИММУНОСЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ, НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ/ОКСИДОВ. ТОКСИЧНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ

*¹А.Н. Козицина, ²Ю.А. Глазырина, ¹Н.Н. Малышева,
²Е.Л. Поморцева, ²Х.З. Брайнина*

- 1. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*
- 2. Уральский государственный экономический университет, 620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62*

Приоритетной задачей современного здравоохранения является экспресс-диагностика заболеваний. Это обусловлено как появлением новых опасных быстропротекающих инфекций, так и распространением давно известных заболеваний, с одной стороны, и реальной угрозой биотерроризма, с другой стороны. Высокая чувствительность и селективность, оперативность получения результата, возможность работы в полевых условиях позволяют предложить для целей мониторинга окружающей среды и здоровья человека электрохимические аналитические системы.

Целью работы являлось:

создание новых электрохимических методов и сенсоров для медицинской диагностики, исключающих применение ферментов, которые являются дорогими и капризными биологическими реагентами;

использование электрохимических методов для исследования токсичности наноматериалов.

Предложены бесферментные метод и сенсоры для определения биогенных аминов. Синтезированы и использованы катализаторы, содержащие Ni(II) (нанооксид никеля и органические) для определения креатинина и мочевины. Для разделения определяемых и сопутствующих мешающих компонентов, как первое приближение к созданию собственно сенсора-биомиметика, использовали фильтрацию через колонки, заполненные полимером (акриловой кислотой и сополимером дивилбензолом) с «отпечатками» креатинина или ионообменным сорбентом при определении мочевины. Таким образом, удалось создать систему по эффективности не уступающую системам, содержащим ферменты уреазу и иминогидролазу креатинина (или амидогидролазу креатинина).

Разработан бесферментный иммуносенсор для определения содержания антигена клещевого энцефалита. Предложен новый электрохимический иммуносенсор, в котором в качестве метки применяется конъюгат белок А–коллоидное серебро [1]. Сигналообразующей реакцией является окисление серебра. В качестве трансдьюсеров использовали толстопленочные графитсодержащие электроды, изготовленные методом трафаретной печати. Проводили послойную иммобилизацию антигена на поверхности [2]. Полезный сигнал регистрировали при потенциале 0.07 В. Предел обнаружения составляет 2×10^{-7} мг/мл.

Проведены исследования и предложены бесферментный метод иммуноанализа и иммуносенсор для определения содержания патогенных микроорганизмов. На примере определения микроорганизма *Salmonella typhimurium* показаны возможности реализации гибридного иммуноанализа, включающего стадии локализации магнитных наночастиц на патогенной клетке или антигене, магнитную сепарацию избытка наночастиц и магнитное концентрирование патогенов, меченых наночастицами, на подложке или трансдьюсере. Источником информации о концентрации патогенов служит либо концентрация ионов железа в растворе, полученном растворением иммунокомплексов, содержащих наночастицы, либо ток электрохимических превращений электрохимически активного полимера (полипиррол), в который предварительно были инкапсулированы магнитные наночастицы, либо ток электрохимических превращений молекул солей хинолина, которые были предварительно ковалентно «пришиты» к поливинилхлориду, в который в свою очередь инкапсулированы магнитные наночастицы.

В последние годы отмечается быстрый рост научного, промышленного и коммерческого интереса к наноматериалам. Активно развивается

направление, базирующееся на использовании магнитных свойств нанопорошков для целевой доставки лекарственных средств в органы- и клетки-мишени с помощью внешнего источника постоянного магнитного поля. Однако прежде, чем говорить о применении наноматериалов в медицинской практике следует детально и всесторонне изучить их свойства, механизмы взаимодействия наноматериалов с клетками и тканями организма.

В докладе представлены результаты исследования взаимодействия наночастиц с эмбриональными человеческими клетками легких (WI-38) и выявлены зависимости токсического действия частиц от их размера, природы и концентрации. Для исследования применяли потенциометрический метод (для измерения общей антиоксидантной активности [3]), оптический метод (для оценки жизнеспособности клеток), фотометрический, а также метод инверсионной вольтамперометрии (для определения количества поглощенных клетками наночастиц), метод электронной микроскопии для исследования распределения наночастиц в клетках. Наночастицы серебра (20 нм) и золота (12 нм) получали восстановлением растворимых солей благородных металлов цитратом натрия [4]. Наночастицы магнетита (10 нм) получали методом соосаждения солей хлорида железа (II) и (III) гидроксидом аммония [5]. Образцы клеток анализировали после 24 и 120 часов инкубации. Показано, что наночастицы благородных металлов проявляют более сильное токсическое воздействие на клетки по сравнению с наночастицами оксида железа, проявляющееся в возникновении воспалительного процесса и как следствие оксидантного стресса.

Выражаем искреннюю благодарность за обсуждение и интерпретацию экспериментальных результатов:

- зав. лабораторией гетероциклических соединений ИОС УрО РАН академику РАН Чарушину В.Н. и сотрудникам лаборатории, а также зав. лаборатории фторорганических соединений д.х.н., профессору Салоутину В.И. и сотрудникам лаборатории;
- зав. лабораторией фило- и аренавирусных инфекций ФГУН ГНЦ ВБ «Вектор», к.б.н. А.П. Агафонову;
- главному врачу «Диагностического центра лабораторной диагностики ВИЧ, инфекционной патологии и болезней матери и ребенка», д.м.н., профессору Я. Б. Бейкину и сотрудникам центра.

Список литературы

1. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Rubtsova M.Yu., Prusov A.N. Synthesis of protein A conjugates with silver nanoparticles. Colloid journal, 2003, 65, N5, p. 636–638.

2. Kh. Brainina, A. Kozitsina, J. Beikin. Electrochemical immunosensor for forest-spring Encephalitis based on the protein A label with colloidal gold // Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 376, № 4, p.481–485.
3. Kh.Z. Brainina, A.V. Ivanova, E.N. Sharafutdinova, E.L. Lozovskaya, E.I. Shkarina. Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation. Talanta, 2007, Volume 71, issue 1, P. 13–18.
4. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии, 2008, том 77, № 3, с. 242–269.
5. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. IEEE Trans Magn MAG-17(2): 1247–1248, 1981

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ТОМСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШКОЛЕ

Н.А. Колпакова

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В работе рассмотрены основные новые научные направления развития Томской электрохимической школы за период с 2000 по 2010 гг., созданной Стромбергом Армином Генриховичем.

Развивается новое направление исследований, связанное с изучением фазовой структуры бинарных электролитических осадков на поверхности твердых индифферентных и модифицированных различными металлами электродов. Разрабатывается проблема селективного электроокисления компонента из бинарного сплава электролитического осадка. Создана теория, позволяющая предсказать потенциал пика электроокисления компонента из бинарного сплава, образующего твердый раствор или интерметаллическое соединение как функцию мольной доли компонента сплава (рук. проф. Колпакова Н.А.);

Проводятся исследования кинетики электродных процессов. Созданы и математически описаны новые модели стадийных электродных процессов с участием объемных и поверхностных сопутствующих химических реакций на стационарных ртутных электродах в условиях метода ИВ. Объектами исследования все чаще являются кардиопрепараты и препараты медицинского назначения, имеющие сложное строение (рук. проф. Слепченко Г.Б.).

Решаются фундаментальные теоретические и прикладные задачи электрохимии органических веществ, лекарственных и других биологически активных соединений медицинского назначения в различных биологических объектах, в том числе для проведения фармакологических исследований (фармакокинетика, определение метаболизма и т. п.). Разрабатываются теоретические и экспериментальные основы оценки антиоксидантной активности некоторых лекарственных препаратов и БАДов (рук. д.х.н., доц. Короткова Е.И.).

Продолжает развиваться созданное еще А.Г. Стромбергом хемометрическое направление математического моделирования вольтамперных кривых. Предложена классификация математических моделей для точного описания формы аналитических сигналов в форме пиков с помощью трех элементарных функций (Гаусса, производной логисты и Коши) и их модификаций. На основании теоретических исследований разработан алгоритм учета базовой линии (линия остаточного тока) в методе ИВ. Хемометрические исследования позволили оценить некоторые физико-химические характеристики кинетики электродных процессов по форме пика (рук. проф. Романенко С.В.).

Интересным является направление, которое разрабатывается в работах Э.А. Захаровой (Стромберг). Оно связано с использованием УФО в методе ИВ. Если раньше УФО использовалось только для удаления из раствора кислорода, то за последние годы обнаружен эффект возникновения восстановительного процесса при облучении УФ на поверхности электрода. Такое явление обнаружено при электровосстановлении селена на электроде, содержащем серебро (Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Антонова С.Г.).

Проведенные теоретические исследования позволили разработать оригинальные, высокочувствительные вольтамперметрические методики анализа объектов окружающей среды (питьевые и минеральные воды на содержание микропримесей цинка, кадмия, свинца, меди, токсикантов (фенол, анилин и др.), витаминов. 36 методик метрологически аттестованы и прошли метрологическое согласование в УралНИИ-Метрологии. Из них 26 методик допущены для целей контроля экологических, биологических объектов и пищевых продуктов Гос. Ком. Санэпиднадзора. 6 методик разрешены Мин. Природы для целей контроля и охраны окружающей Среды. Технический Комитет Госстандарта РФ утвердил в качестве ГОСТ Р Пищевые продукты и продовольственное сырье. Подготовлены первые редакции еще двух ГОСТ Р «Напитки алкогольные и безалкогольные. Вода минеральная и питьевая».

Разработаны высокочувствительные инверсионно-вольтамперметрические методики анализа минерального сырья на ме-

таллы золота, платину, палладий, рений, осмий, родий, иридий и рутений. В рамках работы Геолого-аналитического центра «Платина–Золото» выполнены анализы многих забалансовых руд Сибири и Дальнего Востока, отходов золоторудной промышленности на содержание платиновых металлов. запатентован вольтамперметрический способ определения рения в минеральном сырье и катализаторах.

Большое внимание в работе школы уделяется совершенствованию методик пробоподготовки. Разработаны приемы пробоподготовки при анализе природных и минеральных вод, при определении платины, палладия, золота и рения в природных водах, рудах, платиновых концентратах и катализаторах методом ИВ.

Разработаны алгоритмы оценивания погрешностей методик анализа. Предложены, разработаны, включены в госреестр и выпускаются (с 1995 г.) малой серией автоматизированные, высокопроизводительные и эффективные анализаторы для вольтамперметрических измерений, которые применяются при проведении массовых анализов пищевых и экологических объектов (питьевые и природные воды, минеральное и техногенное сырье). Анализаторы ТА-2 и СТА отличаются от серийных приборов такого класса: наличием специализированного источника УФО, позволяющего удалить из анализируемой пробы кислород и разлагающий в автоматическом режиме органические вещества, присутствующие в пробе; вибрацией катода на чистоте резонанса; ячейкой для одновременного анализа трех проб, программным способом формирования всех форм изменения поляризующего напряжения, регистрацией пика, компенсацией остаточного тока, а также программным способом выделения, идентификации и статистической обработки вольтамперных кривых.

Основной не решенной проблемой на сегодня остается создание стабильно работающих сенсоров для проведения аналитических измерений, особенно на базе твердых (не ртутных) электродов. Нестабильность работы электродов для электрохимических исследований сдерживает широкое использование электрохимических методов в анализе. Следует приветствовать создание и изучение свойств сенсоров в виде микро-наноэлектродных ансамблей для вольтамперметрических измерений, исследования формы и валентности нахождения элементов в природных и биологических объектах анализа. Исследования в этом направлении являются особенно ценными, так как метод ИВ имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа в решении этих вопросов. Широко стали привлекаться в анализе другие электрохимические методы: дифференциальная потенциометрия и потенциометрия с ион-селективными электродами, кулонометрия и др. (рук. к.х.н. Носкова Г.Н.).

Большая группа исследователей занимается созданием новых приборов для вольтамперометрических исследований. Если при Армине Генриховиче работало одно малое предприятие, организованное к.х.н. Ивановым Ю.А., то теперь их уже четыре.

Улучшены метрологические показатели работы микропроцессорного анализатора ТА-2 за счет введения в программу работы прибора алгоритма учета базовой линии.

Исследования, проводимые в рамках работы Томской электрохимической школы, имеют большое практическое значение. Так в настоящее время вольтамперометрическими комплексами СТА и ТА оснащены очень многие лаборатории Санэпиднадзора. Они имеются во всех городах России и многих странах ближнего зарубежья.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ И СТЕХИОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

В.В. Малахов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск 630090, просп. Ак. Лаврентьева, 5*

Рассмотрена специфика природы твердых неорганических веществ, влияющая на возможность определения их валового элементного, фазового и поверхностного состава, а также различных проявлений неоднородности химического состава этих объектов.

Рассмотрены возможности и ограничения методов вольтамперометрии (инверсионной, с угольнопастовым электродом, полярографии взвесей) при химическом анализе твердых многоэлементных многофазовых объектов.

Обсуждаются возможности и ограничения стехиографии и безэталонного стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) на всех этапах анализа: обнаружения компонентов, их идентификации и количественного определения.

Отмечена глубокая аналогия между ДР и инверсионной вольтамперометрией, что существенно способствовало развитию теории, методологии и приборного оформления метода ДР. Например, схема стехиографа подобна схеме полярографа Я. Гейровского. Возможности вольтамперометрии ограничены окислительно-восстановительными превращениями веществ в относительно узкой области поляризации индикаторного электрода. Для ДР такие ограничения отсутствуют: возможны ре-

акции всех типов, а сам процесс завершается полным растворением анализируемой пробы. Уникальность метода ДР состоит не только в его безэталоной природе, но и в том, что разработку условий ДР-анализа проводят в реальном масштабе времени — по ходу этого процесса.

В докладе приведены новые результаты в области теории и методологии ДР, а также сведения о неоднородности химического состава веществ, полученные этим методом. При валовом анализе эффекты неоднородности нивелируют, используя представительные пробы. Однако при диагностике материалов определение пространственной и локальной неоднородности состава приобретает первостепенное значение. Оригинальные результаты получены при ДР-анализе разнообразных кристаллических и аморфных веществ и материалов в виде их кристаллов, керамики, дисперсных порошков, тонких пленок, наноструктурированных образований, а также при использовании метода ДР в физико-химических исследованиях.

**ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ,
ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНИКА,
ТЕХНОЛОГИИ И КОНТРОЛЬ СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
ОТ ТЕОРИИ ДО КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ**

А.И. Мамаев, В.А. Мамаева

Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36

Метод микроплазменного синтеза в настоящее время широко используется для получения функциональных на алюминиевых, титановых, магниевых, циркониевых и других сплавах. Для выхода на промышленный уровень необходимо создание измерительного оборудования для исследования быстротекущих микроплазменных процессов, кинетики и механизма формирования покрытий, разработки способа экспрессного управления технологическим процессом с целью получения покрытий заданного качества.

Микроплазменный синтез покрытий сложный многостадийный процесс. При сильноточковом высоковольтном воздействии на границе раздела электрод–раствор формируется барьерный слой, и свойства покрытий непосредственно связаны со скоростью и природой электрохимических процессов на начальных стадиях формирования барьерного слоя. Отсутствие единой теории, математически описывающей началь-

ные стадии формирования барьерного слоя, сдерживает создание регистрирующей аппаратуры для исследования и управления высоковольтными процессами. Выяснение механизма и закономерностей протекания электрохимических процессов на начальных стадиях формирования барьерного слоя расширяет возможности применения метода импульсного микроплазменного синтеза, позволяет проводить корректные измерения и, посредством этих измерений, управлять микроплазменными процессами синтеза оксидно-керамических покрытий заданного состава.

Для создания физико-химической модели процесса поставлены и решены граничные задачи для анодной и катодной высоковольтной поляризации. Формирование покрытия микроплазменным синтезом сопровождается химическими, электрохимическими реакциями и микроплазменными разрядами. В качестве источника вещества для микроплазменного синтеза покрытия необходимо рассматривать приэлектродный слой, как со стороны обрабатываемой поверхности, так и со стороны раствора. При постановке задач полагали, что на начальных стадиях формирования барьерного слоя при высокой скорости изменения потенциала скорость электрохимических реакций высокая, и лимитирующей стадией процесса является диффузия. В результате решения граничных задач получены уравнения для токов электрохимических реакций, потоков реагирующих веществ и теоретические вольтамперные зависимости. На основе выявленных закономерностей сформулированы требования к измерительному оборудованию. Впервые был создан и применен информационно-измерительный комплекс нового поколения для исследования высоковольтных процессов на начальных стадиях формирования барьерного слоя. Вид вольтамперной кривой существенно зависит от состава поверхности обрабатываемого материала, каждому сплаву соответствует своя, характерная только ему кривая, которая зависит от свойств сплава, химического состава. Вольтамперная зависимость является новым инструментом исследования природы явлений, происходящих на поверхности при микроплазменном импульсном синтезе наноструктурных покрытий.

Скорость процессов микроплазменного синтеза зависит от величины активной составляющей тока, в начальный период импульсного она велика, с течением времени скорость процессов падает, что связано с увеличением толщины формирующегося покрытия. Величина активного тока связана с пористостью и толщиной покрытия. Высокая температура локальных микроплазменных разрядов на поверхности и быстрое охлаждение в растворе электролита приводит к синтезу нанокристаллических покрытий, о чем свидетельствует морфология, результаты трансмиссионной электронной микроскопии и высокие

значения нанотвердости покрытий. Таким образом, теоретическая модель процесса позволила сформировать требования для конструирования информационно-измерительного комплекса, который обеспечивает измерения электрических параметров за время одного импульса.

С помощью новой измерительной системы выявлено, что вольтамперная кривая характеризует физико-химические свойства образующегося в результате микроплазменного синтеза покрытия. Уменьшение активной составляющей тока со временем на вольтамперной кривой свидетельствует о росте толщины покрытия. Пористость и толщина непосредственно связаны с величиной активной составляющей тока, что подтверждено данными микрорентгеноспектрального анализа структуры покрытия и измеренными значениями толщины покрытия.

Регистрация электрических параметров системы происходит в течение длительности каждого импульса, что позволяет проводить входящий контроль поверхности обрабатываемого материала на начальном этапе, а знание динамики изменения вольтамперных зависимостей от состава электролита и режимов импульсного микроплазменного процесса позволяет управлять технологическим процессом микроплазменного синтеза покрытий.

Локализация энергетических потоков в тонких межфазных слоях, имеющих особенное строение, приводит к появлению новых физических и химических процессов. При этом, при небольших затратах энергии открываются возможности достижения максимально эффективного результата.

Проведенные исследования физических и химических процессов при локализации высокоэнергетических потоков в нано и микрослоях границы раздела фаз позволяют конструировать принципиально новый класс покрытий — функциональные наноструктурные неметаллические неорганические покрытия. Изменение состава керамики в покрытии создает возможности нанесения функциональных покрытий специального назначения — декоративное, износостойкое, антифрикционное, коррозионностойкое, антипригарное, электроизоляционное, термостойкое, оптически черное и оптически белое. Покрытия пористые с размерами 0.01 мкм–10 мкм. Введение в поры функциональных материалов позволяет усилить функциональные свойства покрытий. Покрытия не горят (для военной техники, транспорта, авиации, космоса и т. д.), могут выполнять специальную функцию для нагревателей — переводят спектр излучения в инфракрасную область.

Целью данных исследований является разработка технологий и высокопроизводительного оборудования для нанесения наноструктурных

неметаллических неорганических покрытий для обработки крупногабаритных деталей выполненных из алюминия, титана, магния, циркония и их сплавов, организация производства, организация продаж линий и лицензий.

Разработаны технологии и методы несения нового класса наноструктурных, неметаллических, неорганических покрытий. Разработана конструкторская документация на источники питания. Изготовлен опытный экземпляр оборудования, создано опытное производство (Томск, ООО «Техника и технология электрохимии»). Проведенные работы позволят серийно производить оборудование для многопрофильного производства наноструктурных покрытий для промышленности России и экспорта.

Проведенные технологические исследования и разработанное оборудование в десятки раз превосходят аналогичное оборудование, выпускаемое фирмой «Керонайт» как по широте технологического применения, так и по экономическим показателям.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ: ОТ МАКРО К НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

***Н.Ю. Стожко, Н.А. Малахова, С.Ю. Сараева, Е.В. Викулова,
Л.А. Пьянкова, Т.Ю. Добрынина, Х.З. Брайнина***
*Уральский государственный экономический университет,
620144, Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62*

Сигнал в индикаторной электрохимической системе формируется на границе раздела фаз электрод/раствор и зависит от состояния поверхности электрода. Используя принципы модифицирования поверхности, можно целенаправленно изменять вещественную и структурную организацию электродов, обеспечивая получение селективного электрохимического отклика на изменение концентрации аналита. За последнее десятилетие накоплен достаточно большой опыт в области развития модифицированных электродов. В качестве матриц для модифицирования широко используются углеродные материалы, обладающие высокой поверхностной энергией, адсорбционной и комплексообразующей способностью. Микрогеометрия углеродсодержащей поверхности, безусловно, вносит значительный вклад в общую энергию электрохимической системы и оказывает воздействие на электродные процессы, аналитический сигнал и свойства электрода в целом. В научной литературе практически отсутствуют сведения о корреля-

ции между размером частиц металла, их организацией на поверхности и процессами разряда–ионизации металла, о взаимосвязи морфологии твердой поверхности и электрохимических свойств наночастиц металла, иммобилизованных на твердую поверхность. В связи с этим актуально многогранное изучение электродной поверхности, развитие теоретических представлений, предсказывающих свойства и характеристики модифицированных электродов, переход от макро- к микронаноструктурам на поверхности электрода, коренным образом изменяющим его свойства.

Цель настоящей работы состояла в изучении особенностей электродных процессов с участием ультрамикро- и наночастиц металлов, (золота, серебра и висмута) и их агрегатов в зависимости от размера и распределения на поверхности, исследование влияния микрорельефа твердой поверхности на структурную организацию металла-модификатора и его электрохимическую активность, создании «безртутных» электрохимических сенсоров на основе наночастиц металлов с высокими аналитическими и метрологическими характеристиками.

В результате исследований разработаны новые способы поверхностного модифицирования графитсодержащих электродов, включающие приемы поверхностного синтеза модификаторов неорганической и органической природы. Впервые предложен способ формирования ансамблей ультрамикро- и наночастиц металлов путем восстановления ионов металла из соединений, локализованных на графитсодержащей поверхности. Оптимизированы условия получения химическим способом золей с разным размером наночастиц золота, серебра и висмута. С помощью микроскопических исследований установлен средний размер наночастиц металлов и их агрегатов в золях и на поверхности углеродсодержащих подложках.

С помощью электрохимических и микроскопических исследований установлена корреляция между размером (степенью агрегации) частиц металла, их организацией на поверхности и процессами разряда–ионизации. Показано, что наиболее электрохимически активные ультрамикро- и наноструктуры металла-модификатора образуются из соединений, иммобилизованных на микронеоднородной и дефектной графитсодержащей поверхности.

Установлена корреляция между величиной (степенью агрегации) частиц металла, их организацией на поверхности и процессами разряда–ионизации металла. Обнаружено повышение электрохимической активности металла-модификатора и улучшение показателей вольтамперометрического определения элементов (предела обнаружения, нижней границы определяемых концентраций, воспроизводимости и правильности результатов анализа, экспрессности) с уменьшением размера ча-

стиц металла, т. е. при переходе от макро к наноструктурированной поверхности электрода. Агрегация наночастиц металла влияет на процессы разряда-ионизации. Впервые установлено, что агрегация наночастиц снижает их электрохимическую активность. Согласно микроскопическим и электрохимическим исследованиям возникновение агрегатов на поверхности электрода с наночастицами серебра приводит к формированию характерного раздвоенного сигнала.

Разработаны вольтамперометрические сенсоры с высокими аналитическими и метрологическими характеристиками для определения различных элементов (**Hg, As, Se, Zn, Cd, Pb, Cu и др.**) в природных объектах, биологических жидкостях, пищевом сырье, фармпрепаратах. Отличительными чертами разработанных сенсоров на основе наночастиц металлов от макроэлектродов, широко используемых в методе ИВ для определения катионов и анионов, являются простота и экспрессность, более высокая чувствительность и селективность, отсутствие необходимости длительной регенерации поверхности, экологическая безопасность, обусловленная отсутствием токсичной металлической ртути, и длительный срок службы без изменения электрохимических показателей.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ЭЛЕКТРОДОВ И С ВЕЩЕСТВАМИ НА ЭЛЕКТРОДАХ

Фриц Шольц

*Институт Биохимии Университета Грейвсвальда, Германия
Institut für Biochemie, University of Greifswald, Institute of
Biochemistry, Felix-Hausdorff-Str. 4, D-17489 Greifswald, Germany*

Свободные радикалы кислорода (СРК), типа OH^\bullet , HO_2^\bullet , и O_2^\bullet , являются очень важными в биологических системах, частично потому, что они побочные продукты метаболизма, частично и потому что они образованы иммунной системой чтобы бороться против микроорганизмов. Свободные радикалы кислорода образуются и в окружающей среде, например, в атмосфере как результат фотохимических реакций.

До сих пор свободные радикалы кислорода определяются в основном спектроскопическими методами и только иногда с помощью электрохимических сенсоров.

Недавно, мы начали изучать взаимодействие СРК с поверхностью электродов и с веществами, которые или адсорбированы, или иначе расположены на поверхности электродов. Нами найдено, что СРК являются очень эффективными для растворения самых активных поверхностных атомов золота, которые присутствуют на поверхности механически полируемых золотых электродов [1]. Нами также показано, что такие атомы являются самыми активными в электрокатализе [2], значит их растворение снижает электрокаталитическую активность. Для аналитического обнаружения свободных радикалов кислорода нами было использовано растворение слоев тиолов, адсорбированных на электродах. Ход растворения можно легко проследить с помощью окислительно-восстановительных систем в растворе, например, с помощью Ru(III)/Ru(II) [3].

Дальнейшая работа будет посвящена разъяснению механизмов реакций свободных радикалов кислорода с электродными материалами и с веществами, присутствующими на поверхности электродов. Нам особенно хочется развить сенсоры для того, чтобы определить свободные кислородные радикалы в естественных условиях в тканях и экологических пробах. Очень важен также вопрос о роли СРК в коррозии металлов, сплавов, и иных материалах.

Список литературы

1. A. M. Nowicka, U. Hasse, M. Hermes, F. Scholz: (a) *Angew. Chem.* **122** (2010) 1079–1081; (b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1061–1063
2. A. M. Nowicka, U. Hasse, G. Sievers, M. Donten, Z. Stojek, S. Fletcher, F. Scholz: (a) *Angew. Chem.* **122** (2010) 3070–3073, (b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3006–3009
3. F. Scholz, G. López de Lara González, L. Machado de Carvalho, M. Hilgemann, Kh. Z. Brainina, H. Kahlert, R. S. Jack, D. T. Minh: (a) *Angew. Chem.* **119** (2007) 8225–8227; (b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8079–8081

AMPEROMETRIC GAS SENSING USING ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS

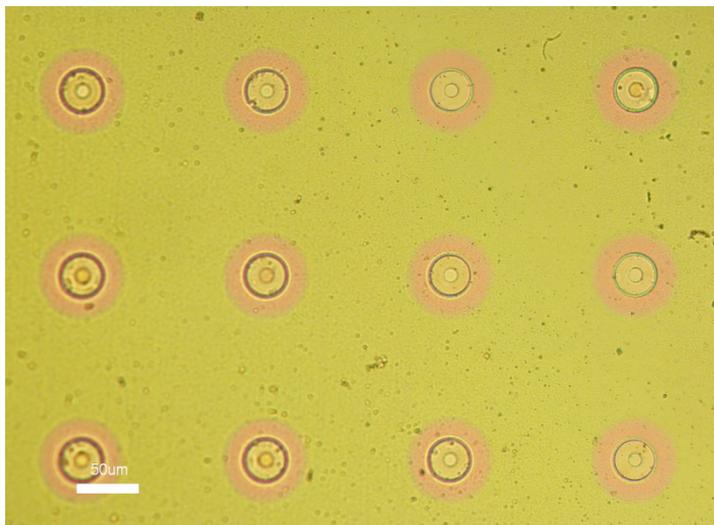
¹*Richard G. Compton, ¹Leigh Aldous, ¹Aoife M. O'Mahony, ¹Emma I. Rogers, ²F. Javier del Campo*

1. Department of Chemistry, Physical & Theoretical Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ, UK

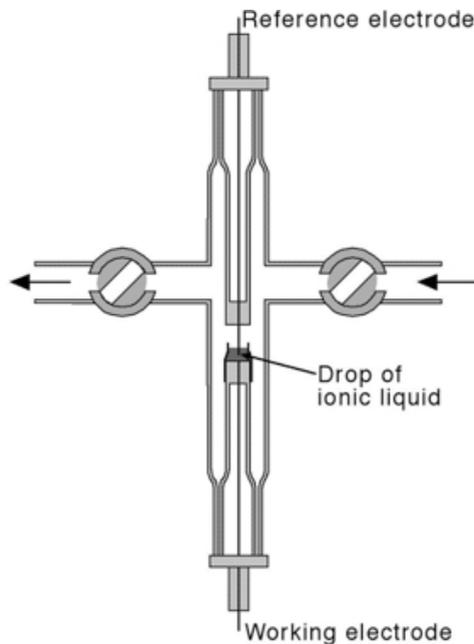
2. Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-IMB), CSIC, Campus Universidad Autónoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, Barcelona, Spain

Microelectrode studies in Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) will be discussed in reference to various dissolved gases. A cell specially designed for working on tiny volumes ($\sim 10 \mu\text{L}$) of RTILs under controlled conditions (e.g. prior degassing and drying under vacuum followed by equilibration with gas mixtures) will be described.

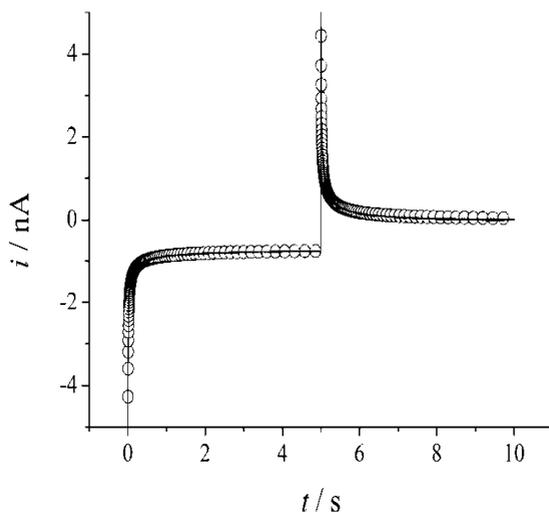
The effect of carbon dioxide content on the microdisc voltammetry of other solutes in RTILs will be discussed,[1] and the unusual voltammetry of dioxygen will be explained as a function of RTIL structure.[2, 3] The electrochemistry of a number of other gases, namely hydrogen,[4] ammonia,[5] hydrogen sulfide [6] and sulfur dioxide [7] will also be discussed.



Microelectrode arrays coated in RTILs; commercially relevant current and sensitivity values, utilising tailored electrolytes that remove evaporation and membrane issues (scale bar 50 μm)



Cell for μL -scale voltammetry under controlled conditions



Double potential step chronoamperometry then simulation, for the rapid determination of both analyte concentration and the diffusion coefficients of the redox species

Double potential step chronoamperometry is a useful technique for amperometric gas detection, as it allows for the simultaneous determination of both diffusion coefficients and gas concentrations. This technique and its mathematical simulation will be described, and various examples of its use highlighted.

Finally, the recent application of microelectrode arrays for membrane-free gas sensors will be discussed.[8]

References

1. Barrosse-Antle, L. E., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* 2009. 113. 2805–2809.
2. Evans, R. G., Klymenko, O. V., Saddoughi, S. A., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* 2004. 108. 7878–7886.
3. Barnes, A. S., Rogers, E. I., Streeter, I., Aldous, L., Hardacre, C., Wildgoose, G.G., Compton, R.G. *J. Phys. Chem. C.* 2008. 112. 13709–13715.
4. Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B.* 2007. 111. 5000–5007.
5. Ji, X. B., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. C.* 2007. 111. 9562–9572.
6. O'Mahony, A. M., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. C.* 2008. 112. 7725–7730.
7. Barrosse-Antle, L. E., Silvester, D. S., Aldous, L., Hardacre, C., Compton, R. G. *J. Phys. Chem. C.* 2008. 112, 3398–3404.
8. Huang, X.-J., Aldous, L., O'Mahony, A. M., del Campo, F. J., Compton, R. G. *Anal. Chem.* 2010. 82. 5238–5245.

СЕКЦИЯ I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Влияние повышенных скоростей развертки напряжения на аналитические сигналы тяжелых металлов

¹Н.А. Алексеева, ²А.И. Каменев, ¹В.А. Кудрявцева, ³М.А. Соколов

1. Научно-исследовательский Центр экологической безопасности РАН,
г. Санкт-Петербург

2. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, 119992, г. Москва, Ленинские горы

3. Научно-производственное предприятие
«Буревестник», г. Санкт-Петербург

При уменьшении концентрации исследуемых веществ в растворе и увеличении скорости изменения напряжения (потенциала) наблюдается искажение суммарного контура аналитического сигнала из-за влияния на сигналы деполяризаторов емкостного тока (уменьшение соотношения сигнал/помеха) и омического падения напряжения, а также смещения 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. Так, было показано, что инверсионное электрохимическое определение компонентов системы Cd(II)-Pb(II) можно проводить при скоростях развертки потенциала $V < 30 \text{ В/с}$. Однако, возможность раздельного определения индивидуальных веществ существенно зависела от соотношения компонентов и требовалось в каждом конкретном случае экспериментальное обоснование (например, при $V > 4 \text{ В/с}$ для определения индивидуальных компонентов необходимы разные величины V).

Мы провели исследование влияния скорости на сигналы 4-х компонентной системы $\text{Cu(II)-Pb(II)-Cd(II)-Zn(II)}$ на вольтамперометрическом комплексе АВА-3. Оригинальное программное обеспечение позволяло варьировать V от $n \times 10^{-3}$ до $n \times 10 \text{ В/с}$. Использовали трехэлектродную систему с унифицированным углеситалловым рабочим электродом (геометрическая поверхность $\approx 0.07 \text{ см}^2$), вспомогательным платиновым электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения, отделенным от

исследуемого раствора фторопластовой мембраной (наблюдалось некоторое смещение потенциалов пиков деполяризаторов к менее отрицательным значениям по сравнению с отсутствием мембраны). В качестве фонового электролита использовали 0.1 М KNO_3 (рН 2–3). Потенциал и длительность регенерации рабочего электрода: 0.5 В (10 с), потенциал и длительность электроконцентрирования (успокоения): — 1.0 В (–1.0 В) и 60 с (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 заметного искажения аналитических сигналов. Следует отметить, что для малых $V n \times 10$ мВ/с, обычно используемых в практической работе, необходимо увеличить время электролиза до 200–300 °С, при этом наблюдается ухудшение сходимости измерений.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ

Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева, В.В. Козик, В.В. Петрова
Томский государственный университет, химический
факультет, Томск, ул. А. Иванова, 49

Практическое использование сорбентов существенно зависит от рабочего диапазона рН, в котором они проявляют достаточную обменную емкость, а также избирательности к целевым ионам. Простым и надежным способом получения такой информации является метод потенциометрического титрования ионитов. Целью данной работы являлось изучение кислотных и комплексообразующих свойств карбоксильных катионитов макросетчатой — КБ-2Э-4 и гелевой — КБ-125П структуры, синтезированных Кемеровским ЗАО «ТОКЕМ» на основе полиметилметакрилата и сшивающих агентов дивинилового эфира диэтиленгликоля (КБ-2Э-4) и дивинилбензола (КБ-125П).

В работе получены кривые потенциометрического титрования Н-форм ионитов, определена концентрация функциональных групп и рассчитаны эффективные константы их ионизации. Показано, что катионит КБ-125П обладает более слабыми, чем КБ-2Э-4, кислотными свойствами. Кривая титрования ионита гелевой структуры КБ-125П в отличие от макросетчатого обменника КБ-2Э-4 имеет резкий подъем на на-

чальном участке. Можно предположить наличие более сильного внутримолекулярного взаимодействия в КБ-125П, обусловленного близостью расположения функциональных групп.

По данным потенциометрического титрования катионитов в присутствии ионов Cu^{2+} рассчитаны состав и эффективные константы устойчивости комплексов меди(II) с карбоксильными группами сорбентов. Установлено, что при низких степенях заполнения ионитов формируются комплексы близкого состава: средние значения координационных чисел Cu^{2+} в ионитных комплексах КБ-2Э-4 и КБ-125П составляют соответственно 1.28 и 1.36. Значения $\lg K_{\text{уст}}$ для ионита КБ-125П (3.5) и КБ-2Э-4 (1.9) свидетельствуют о повышении устойчивости ионитных комплексов при сорбции на гелевом сорбенте. Вероятно, этому способствует более близкое расположение функциональных групп в КБ-125П.

Работа выполнена при поддержке управления научных исследований и инновационных программ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. (Конкурс НК-473П)

ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА БИНАРНЫХ ОСАДКОВ

*Т.С. Глызина, Э.М. Габдурахманова, Э.В. Горчаков,
З.С. Михайлова, Н.А. Колпакова*

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Коллектив ИНОЦ «Золото–платина» в сотрудничестве с Н.А. Колпаковой является продолжателем электрохимической научной школы ТПУ во главе, которой стоял А.Г. Стромберг. В течение 20 лет аналитическая лаборатория ИНОЦ «Золото–платина» занимается изучением кинетики и механизмов электродных процессов, созданием и внедрением в производство современных электрохимических методик анализа благородных металлов.

Первые исследования бинарных осадков проводились на амальгамах. Металлы в амальгаме могут вступать во взаимодействие с ртутью, образуя с нею интерметаллические соединения (ИМС), что сказывается на потенциалах амальгам. Измерение токов обмена для амальгам пропорционально концентрации ионов металла в растворе. Свойства многокомпонентных амальгам зависят от наличия или отсутствия в них взаи-

модействия между металлами, растворенными в ртути. Если металлы в сложной амальгаме не взаимодействуют между собой, то поведение их не отличается от поведения в соответствующих простых амальгамах [1].

Основным недостатком использования амальгам является ограниченная область потенциалов окисления, до потенциала растворения ртути, что ограничивает число определяемых элементов. Так же ртуть помимо амальгам образует интерметаллические соединения и ограниченные твердые растворы, которые невозможно исследовать в полярографическом анализе.

Х.З. Брайниной с сотр. было предложено использование твердого индифферентного электрода. Реальный процесс образования осадка на твердом электроде представляет собой достаточно сложный гетерогенный физико-химический процесс. Учесть все влияющие на него факторы не представляется возможным. Образование осадка происходит в результате процессов электрокристаллизации. Определяемое вещество предварительно электрохимически концентрируется в виде пленки на графитовом электроде. Образовавшаяся пленка растворяется при линейно изменяющемся напряжении или жестко обусловленном токе.

Внедрение твердых индифферентных электродов и большая рабочая область потенциалов, обусловленная сравнительно высоким перенапряжением реакции разряда ионов водорода на графите и устойчивостью электрода к реакциям анодного окисления, позволяет использовать его в ИВ благородных металлов, металлов не образующих амальгам, а также большинство металлов, определяемых методом амальгамной полярографии. Учитывая трудности, возникающие в связи с образованием ИМС, и возможность образования твердых растворов при осаждении различных металлов на электроде в процессе концентрирования, анодные кривые оказываются искаженными при одновременном выделении суммы металлов [2, 3].

Возможность ИВ — определение ионов нескольких металлов, совместно присутствующих в растворе, такие же, как и в случае амальгамной полярографии. Подбор электродного материала, лишенного недостатка как элементарная ртуть, позволит, расширить круг веществ, поддающихся определению [4].

Большинство исследователей разрабатывают подходы, позволяющие исключить взаимное влияние компонентов пробы, а также использовать его в целях повышения чувствительности при определении некоторых элементов (модифицированные электроды). Большое внимание уделяется косвенному определению элемента в присутствии второго элемента. Исследование фазового состава электролитического осадка нередко отступает на второй план.

Структуры бинарных сплавов подробно исследованы, и составлены диаграммы состояния (фазового равновесия) для тысяч систем [5]. Равновесные диаграммы состояния бинарных сплавов широко используются в металлургии, они подробно классифицированы. Некоторые электролитические сплавы хорошо соответствуют равновесным диаграммам (непосредственно в том виде, в каком они осаждаются, а иногда после старения, но без термообработки). Однако, по данным Гамбурга [6] приблизительно в 47 % случаях при электрокристаллизации образуются стабильные сплавы, не соответствующие диаграммам состояния (возникают не описанные в литературе интерметаллиды, пересыщенные твердые растворы, высокотемпературные фазы), и, кроме того, фазовые поля оказываются смещенными, по сравнению с равновесной диаграммой. Это связывают с сильной неравновесностью условий формирования покрытий при электроосаждении и некоторыми особенностями процессов нуклеации и роста. По этой причине электролитические сплавы одного и того же химического состава, но полученные в разных электрохимических условиях (перенапряжение, присутствие ПАВ, температура, перемешивание и т. д.), могут иметь разное фазовое строение и, следовательно, резко различаться по физическим, физико-химическим свойствам, коррозионной стойкости в различных средах. Окисление такой сложной металлической системы может протекать по нескольким механизмам, что еще более усложняет интерпретацию анодных вольтамперных кривых, которые используются для анализа.

Взаимодействие компонентов может приводить к смещению и исчезновению фазовых пиков элементов, формированию на вольтамперных кривых дополнительных пиков тока, в том числе пиков элементов, которые никак не проявлялись в отсутствие второго компонента.

В отличие от термодинамического подхода (через равновесный потенциал системы) в кинетическом подходе для теоретического описания вольтамперной кривой, при наличии в электролитическом осадке различных фазовых структур, необходимо установить связь между потенциалами всех анодных пиков и фазовым составом электролитического сплава, связь между токами электроокисления компонента из сплава и токами электроокисления чистых компонентов.

Создание теории вольтамперных кривых и связь потенциалов пиков с фазовой структурой электролитического осадка позволит создать новые методики определения элементов, повысит избирательность и селективность определений элементов электрохимическими методами.

Список литературы

1. Зебрева А. И. // Труды института химии АН КазССР. 1962. №9. с. 55.
 2. Нейман Е.Я. // Журнал аналитической химии. 1974. 29. №1. с. 438.
 3. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. // Журнал аналитической химии. 1971. 26. № 6. с.1217.
 4. Брайнина Х.З. // Журнал аналитической химии. 1963. Т. 18. вып. 10. с. 1169.
 5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Химия, 1962. Т. 1, 2. 495 с.
 6. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: «Янус-К», 1997. 384 с.
- Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010г.)» №2.1.1/1008.*

ИНВЕРСИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

С.С. Ермаков

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. д. 26

К настоящему времени предложено несколько вариантов инверсионных электрохимических методов, не требующих концентрационной градуировки. К ним относятся инверсионная вольтамперометрия с пористыми электродами, «безградуировочный» вариант инверсионной хронопотенциометрии, «динамическая кулонометрия». В основу «безградуировочного» инверсионно-вольтаперометрического метода положены принципы инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии. Для определения концентрации анализируемого вещества предлагаемым методом требуется, используя ИВА-измерения найти количество электричества Q_{∞} , необходимого для полного электрохимического превращения аналита на электроде. Далее, количество определяемого вещества может быть рассчитано по закону Фарадея. Значение Q_{∞} может быть найдено как по формуле Мейтса так и с использованием для расчетов, предварительно определенной, кулонометрической константы электрохимической ячейки. Недостатком первого варианта метода является необходимость проведения как минимум трех измерений, что значительно увеличивает продолжительность анализа. Однако, с другой стороны, использование формулы Мейтса не требует предварительного определения k . Второй вариант метода является более экспрессным, но требует предварительного определения кулонометрической константы каждого аналита в данной электрохи-

мической ячейке. Проведена экспериментальная проверка двух вариантов метода на примере определения меди, кадмия, свинца, цинка, ртути и мышьяка в модельных растворах и природных водах на ртутно-графитовом пленочном, золотом и золото-графитовом пленочном электродах.

Изучены зависимости скорости изменения концентрации аналита от времени электролиза, объема раствора, скорости и гидродинамического режима перемешивания и площади рабочего электрода. Рассчитаны кулонометрические константы электрохимических ячеек для различных условий измерений и аналитов. Показано, что метод особенно эффективен при использовании печатных электродов и малых объемов раствора.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Обзор литературы за 1997–2009 г.г. выявил, что УФ-облучение (УФО) в вольтамперометрии (ВА) используется главным образом для пробоподготовки: устранения мешающих ОВ (без и с катализом TiO_2), разрушения нелабильных комплексов $Me-OV$, удаления растворенного кислорода. В работе представлены основные итоги исследования НИЛ ПВА ТПУ по применению УФО в вольтамперометрии в разных аспектах в условиях облучения электрохимической ячейки с двух сторон ртутными лампами (11 W) низкого давления.

1) В связи с тем, что в методах ААС стали использовать фотолиз низкомолекулярных кислот для генерации летучих гидридов, карбониллов или метилированных соединений, методами ВА изучены продукты фотолиза $HCOOH$ ($pH \leq 5$). С применением платинового электрода показано, что при удалении кислорода из раствора азотом главным продуктом фоторазложения $HCOOH$ является CO , а не водород. Показано, что материал электрода влияет на скорость и полноту фотохимического удаления кислорода из растворов $HCOOH$ в ряду $Hg > C > Au$. 2) Исследовано рекомендованное в литературе фотовосстановление $As(V)$ до $As(III)$ в электрохимической ячейке с последующей регистрацией аналитического сигнала $As(III)$. Достигнут практически полный выход $As(III)$ при УФО в растворах, содержащих 0.4 М сульфата натрия, ЭДТА и $Fe(III)$. Однако в присутствии нитратов фотовосстановление не происходит. Полного же фотовосстановления нитратов (даже в присут-

ствии фотокатализатора) достичь не удалось. 3) Разработана методика ВА-определения мышьяка в форме As(V) на фоне H3Cit при УФО раствора с целью устранения мешающего влияния кислорода. 4) Выявлено интересное влияние УФО при определении селена на твердых амальгамированных серебряных электродах. Показано, что чувствительность определения Se(IV) может быть повышена более чем на порядок при УФО электрода на фоне HCOOH. 5) Предложен новый способ модифицирования поверхности композитного углеродсодержащего электрода с применением УФО, позволяющий формировать поверхность электрода в виде ртутного нано/микроэлектродного ансамбля. Электрод позволяет проводить анализ не менее 70 проб без регенерации поверхности с высокой чувствительностью по кадмию и свинцу 0.00001 мг/л.

АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ю.А. Иванов

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск,

пр. Ленина, 30,

ООО «Техноаналит», ООО «НПП ЭлектроХимЗащита»

Вольтамперометрическое приборостроение традиционное в ТПУ и ООО «Техноаналит» благодаря своим очевидным преимуществам и резервам не только успешно развивается но и дает импульс новым подходам к разработке инструментария для областей далеких от анализа. По традиционному направлению — вольтамперометрии, разработана математическая модель сигнал–помеха. В отличии от известных основанных на интегральных преобразованиях и, в частности, на порождающем базовом вейвлете, представляющем чётную производную функции Гаусса разработано более эффективное преобразование вольтамперной кривой, обеспечивающее лучшее разделение полезного сигнала от низкочастотных помех (остаточного тока) при меньшем числе вычислительных операций. С привлечением последних достижений микроэлектроники, аппаратно-программных средств и математических моделей разработан вольтамперометрический анализатор ТА-07М с новой архитектурой. За счет высокой степени компенсации остаточного тока и сужения пиков до 5 мВ обеспечена достоверная автоматическая интерпретации вольтамперной кривой. В частности, показано, что приборная погрешность анализатора ТА-07М может быть снижена до (15–20) % при одновременном упрощении процедуры проведения периодических проверок. Это так же дает перспективу дальнейшего расширения номенклатуры

приборов серии ТА-хх. Продолжены работы по расширению приборной базы для коррозионного мониторинга магистральных нефтегазотрубопроводов. Разработаны исследовательский многоканальный компьютеризованный комплекс с моделью полигона, новые модели без электролитных электродов сравнения СЭС, датчиков и приборов для оценки химического состава, рН и коррозионных параметров грунта. Для стационарных условий величина нестабильности потенциала СЭС в глинистых, песчаных и торфяных грунтах снижена до ± 0.5 мВ. Разработан компьютеризованный комплекс для неразрушающего контроля процесса твердения бетона. Комплекс позволяет регистрировать временные зависимости электрической емкости, сопротивления, рН, $E_{\text{Ox-Red}}$, в диапазоне частот 50–100000 Гц и температуры от -20 до $+100$ °С. Получены первые результаты сопоставимые с известными механическими методами.

СПЛАВООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СИСТЕМЫ Cu–Cd

И.П. Кириенко, Н.В. Иванова

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6*

При изучении процессов электроосаждения многокомпонентных металлических систем особое внимание следует уделять проблеме взаимного влияния одновременно протекающих на электроде электрохимических реакций, так как, в зависимости от условий эксперимента, изменяются состав и структура двойного электрического слоя, скорости протекания элементарных стадий электродных процессов, и фазовое строение, образующегося электролитического осадка (твердые растворы, интерметаллические или химические соединения). Таким образом, выяснение характера и степени взаимного влияния металлов, выявление закономерностей формирования различных типов фаз имеет огромное теоретическое и прикладное значение для электрохимии. Исходя из этого, целью работы являлось изучение закономерностей формирования интерметаллических фаз при электроосаждении системы медь–кадмий в условиях метода инверсионной вольтамперометрии. Эксперимент проводили на полярографе ПУ-1 в трехэлектродном режиме (индикаторный — графитовый электрод). Фоновым электролитом служил 0.1 М раствор HCl.

При совместном восстановлении ионов меди и кадмия, не зависимо от порядка их введения в раствор, на поверхности электрода образу-

ются различные по структуре интерметаллические соединения этих металлов. Образование данных фаз отражается в формировании на вольтамперных кривых растворения бинарной системы трех дополнительных пиков в области потенциалов на 150–450 мВ положительнее пика окисления фазы кадмия. Рост концентрации хлорид-ионов в составе фонового электролита, приводит к увеличению фазовой неоднородности осадков медь–кадмий, и формированию на кривых окисления еще одного дополнительного пика. Установлено, что образование интерметаллических фаз меди и кадмия возможно, и в условиях послойного осаждения металлов, когда один из компонентов системы находится на поверхности электрода в виде металлической фазы, а второй восстанавливается из раствора на данную подложку. Следует отметить, что в этом случае на I - E -кривых наблюдается формирование дополнительного пика окисления, наиболее близкого к пику растворения фазы кадмия, что, вероятно, является следствием диффузионных затруднений внедрения компонента в кристаллическую решетку металла-подложки.

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ КЛАССА ФОРМАЗАНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д.Н. Коншина, З.А. Темердаше, О.Б. Воронова, Т.Г. Цюпко
Кубанский государственный университет

В электроаналитической химии в качестве индикаторных электродов перспективно использование модифицированных электродов. Поверхностное или объемное модифицирование электродов может привести к изменению природы детектируемого аналитического сигнала, что приведет к расширению область их применения. В качестве перспективных модификаторов углеродсодержащих электродов могут выступать соединения класса формазанов, которые позволяют снизить предел обнаружения до десятых мкг/л, повысить селективность определения.

Целью настоящей работы являлось изучение вольтамперометрического поведения 1-(2-карбоксифенил)-3,5-диарилформазана (формазан-1) и 1-(2-метоксифенил)-3-фенил,-5-гуаназилформазана (формазан-2) на углеродсодержащих электродах. Оба реагента были синтезированы на кафедре аналитической химии КубГУ, проведена их идентификация. При спектрофотометрических исследованиях было установлено, что эти соединения дают с металлами устойчивые комплексы.

Принимая во внимание, что рассматриваемые формазаны имеют различную растворимость в водных и органических средах, применяли 2 разных пути изучения. Для формазана-1, нерастворимого в водной среде, применяли поверхностное концентрирование на толстопленочным графитовым электродом планарной трехэлектродной системы. Поведение водорастворимого формазана-2 изучали на поверхности стеклоглеродного электрода в условиях нахождения деполяризатора в растворе. Исследование вольтамперометрического поведения реагентов проводили на основе циклических вольтамперограмм.

Установлено, что процесс восстановления формазана-1 на толстопленочном графитовом электродом протекает при потенциале -0.7 В, а процесс окисления характеризуется наличием четырех плохо воспроизводимых аналитических сигналов. Максимум пика восстановления комплексного соединения — формазаната меди соответствует -0.5 В. Показано, что для аналитических целей возможно использование катодной кривой с максимумами пиков восстановления формазана-1 и формазаната меди при потенциалах -0.7 В и -0.5 В соответственно.

Доказана возможность изучения электрохимического поведения формазана-2 на поверхности стеклоглеродного электрода и показано что механизм электрохимического процесса соответствует известному по литературным данным. Получена линейная зависимость высоты анодного пика формазана-2 от его концентрации в диапазоне 1×10^{-5} – 5×10^{-4} М. Установлен максимум пика восстановления формазаната меди, что в дальнейшем может быть использовано в аналитических целях.

ОЦЕНКА ВКЛАДА СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.П. Пикула, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемней

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Оценивание метрологических характеристик, то есть показателей точности (правильности и прецизионности) метода и результатов измерений, является одним из этапов разработки методик анализа. Целью работы является проведение оценки вклада различных составляющих погрешности (показателей точности) при проведении предварительной подготовки и измерений при анализе проб различных объектов мето-

дом инверсионной вольтамперометрии. Оценка составляющих погрешности проведена на основе статистического материала по итогам аттестации более 50 методик анализа проб экологических объектов, пищевых продуктов и биологических материалов на содержание цинка, кадмия, свинца, меди, ртути, мышьяка, селена и ртути. Погрешности регистрации аналитических сигналов, функционально связанных с содержанием определяемого компонента в пробе анализируемого объекта, определяются не только погрешностями средств измерений, которые весьма малы (для компьютеризированных вольтамперометрических анализаторов — не более 2 % отн.), но и природой определяемых элементов, фоновых электролитов, взаимным влиянием компонентов, задаваемыми режимами регистрации сигналов и другими факторами. Получаемый электрохимический концентрат на ртутных, твердых стеклоуглеродных или ртутно-графитовых электродах содержит два и более определяемых элемента, а также и сопутствующие примеси из матрицы пробы, из-за которых возможен эффект изменения емкости двойного электрического слоя в приэлектродном пространстве. Это приводит к изменению емкостной составляющей тока аналитического сигнала и может влиять на общее значение тока элемента, тем самым и внося систематическую погрешность при измерении аналитического сигнала элемента (до 5 % от суммарной погрешности). Показано, что составляющие погрешности определения элементов в меньшей степени (около 20 % от суммарной погрешности) зависят от их природы, от выбора условий измерений и от типа средства измерений. Основную долю погрешности составляют этапы пробоподготовки, устранения мешающего влияния матрицы пробы и сопутствующих компонентов. Эта доля возрастет с увеличением количества этапов пробоподготовки, времени их проведения, количества используемых реактивов (от 40 до 75 % от суммарной погрешности).

К ВОПРОСУ О ПОЯВЛЕНИИ «ОБРАТНЫХ» ПИКОВ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫХ КРИВЫХ

А.А. Сечина

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В некоторых случаях на поляризационных кривых, зарегистрированных на твердых электродах или при наличии фазового промежуточного слоя на ртутном электроде, наблюдаются аномальные явления: пики катодного тока при анодной развертке потенциала и пики анодного

тока при катодной развертке потенциала. Такие пики называются «обратными».

Подобные пики появляются в системах: графитовый электрод–раствор, содержащий $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HCl , KI , I_2 ; ртутный электрод–раствор, содержащий HCl , KI , I_2 ; графитовый электрод–раствор, содержащий CuCl_2 , HCl , H_2SeO_3 ; электрод из арсенида галлия–раствор, содержащий I_2 , KI , H_3AsO_3 . «Обратные» пики обнаружены также на угольном пастовом электроде, содержащем оксиды серебра, ванадия, марганца и железа, титана, Zn_2TiO_4 .

Аномальные «обратные» пики обусловлены образованием на границе раздела электрод/раствор слоя, обладающего запирающими свойствами или эффективно отрицательным сопротивлением в зависимости от потенциала электрода.

Кроме того, известны случаи появления «обратных» пиков в присутствии пероксида водорода: электроокисление амальгамы меди, а также электроокисление амальгамы свинца на стационарном ртутном электроде. Особое место занимает «обратный» пик при электроокислении осадков осмия в кислой среде на стационарном графитовом электроде в присутствии пероксида водорода.

В среде пероксида водорода в стадии предварительного электролиза, в основном, образуется металлический осмий. Доля диоксида осмия незначительная.

Диоксид осмия сорбирует на своей поверхности кислород, образующийся за счет процесса каталитического разложения пероксида водорода. Адсорбированный на осадке диоксида осмия кислород (Os) в кислых средах восстанавливается, формируя «обратный» пик.

Центрами хемосорбции кислорода могут выступать вакансии в катионной или анионной подрешетке, квазисвободные электроны, ионы переходных металлов в низших степенях окисления.

Ток восстановления хемосорбированного кислорода в этом случае называют сигналом первого рода и он наблюдается, как правило, в интервале потенциалов, близких к 0.0 В х.с.э.

СЕКЦИЯ II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

В.С. Баяев, М.С. Чемерис

*Новосибирский государственный архитектурно-
строительный университет (Сибстрин), Новосибирский
государственный аграрный университет (НГАУ)*

В настоящей работе, развивается теория динамического строения вещества, которая рассматривает вещество как динамическую пространственно-временную структуру, в которой протекают прямые процессы образующие ее и обратные — ее разрушающие.

В рамках теории абсолютных скоростей реакций и теоретической электрохимии, динамическое поведение такой структуры может быть описано, в первом приближении, как квазиобратимый электрохимический процесс. Рассматривая вещество как обобщенный динамический окислительно-восстановительный процесс, нами получены уравнения для скорости деформационного процесса и долговечности композиционного материала в зависимости от соотношения концентраций окисленной и восстановленной фаз, справедливые для широкого интервала температур и воздействующих потенциалов (нагрузок) и согласующиеся с известными уравнениями Н.С. Журкова в «кинетической теории прочности». Для экспериментального исследования процессов набора прочности при разработке композиционных строительных материалов и прогнозирования их свойств в процессе эксплуатации, на основе развиваемых теоретических представлений, нами разработан и изготовлен электрохимический комплекс — ИКсМ-1. Выполненные предварительные эксперименты, подтверждают теоретические выводы теории динамического строения вещества о наличии в элементарных процессах стадии образования промежуточного продукта, что в свою очередь предопределяет известную теорию активного комплекса.

В настоящей работе развиваются представления теории динамического строения вещества [1, 2] для композиционных материалов на

основе электрохимии. Эта теория рассматривает структуру композиционного материала (КМ) в динамике и, как минимум, состоящей из трех сопряженно-силовых каркасов (ССК). Макро-каркас первым воспринимает внешние силовые воздействия, такие как давление, деформационные механические, химические и другие воздействия. Микро-каркас, является заполнителем пустот Макро-каркаса. О-каркас воспринимает внешние нагрузки изнутри, своей атомно-электронной структурой. Достоинством такого представления структуры композиционного материала является возможность описания пространственно-временной структуры КМ как последовательности сопряженных квазиобратимых процессов с использованием хорошо разработанного математического аппарата химической кинетики и методов решения диффузионных задач. Предложенная динамическая модель описания КМ, включает в себя описания, соответственно, сопряженно-силовых каркасов макро- и микроуровней, нано- и о-уровней, а также связей между ними. В дальнейшем, для простоты решения мы рассмотрим один обобщенный сопряженно-силовой уровень. Из этой модели также следует, что каждый ССК, как и связи между ними описываются одним и тем же формализмом, а именно, двухсторонним квазиобратимым процессом с соответствующими константами скоростей процессов. Характеристики ССК, как двухстадийного квазиобратимого процесса являются зависимыми не только от природы компонентов, составляющих его, но и от свойств, в целом, компонентов КМ. Под этими свойствами мы понимаем основные характерные термодинамические потенциалы отдельных компонентов и всего материала. При этом, воздействия любых уровней приводят к изменению стационарного состояния, в котором находятся компоненты сложного материала, изменяя его прочностные характеристики, в том числе, и величину долговечности. Основная идея модели динамической структуры КМ, в том числе и вещества межфазного слоя, заключается в следующем: при малых концентрациях дисперсной фазы микроуровня, также как и при малых временах времени затворения структуры КМ и вяжущего близки по свойствам к жидкости. По мере течения времени происходит образование отдельных молекул цементирующих веществ и их объединение в ассоциаты, зародыши, зерна и сплошное заполнение твердой фазой межфазных промежутков, т. е. связыванием микро- и макрозаполнителей в единый конгломерат. По мере образования твердой дисперсной фазы в жидкой части вяжущего оно приобретает свойства твердого вещества.

Соотношение между дырками и заполнителями ССК в различных композициях или между ССК в одной композиции записывается в виде:

$$\text{NoR } \rho_o R + \text{Noo } \rho_o o = \text{NoR } (X, T) \rho_o R + \text{Noo } (X, T) \rho_o o \quad (3)$$

Последнее соотношение является граничным условием и справедливое на границе сопряженно-силовых каркасов в одном композиционном материале. Устойчивость КМ характеризуется скоростью движения дырок. Эта скорость или скорость деформации определяется разностью процессов образования и разрушения связующего вещества в композиционном материале

$$I = \frac{dNR(X, X)}{dt} = \frac{-dNo(X, X)}{dt} = k_o N_o(X, X) - k_R N_O R(X, T),$$

где k_o , k_R — константы скорости прямой (R) и обратной (O) стадий двухстороннего процесса. Размерность величин констант — см/с, характеризуют кинетику гетерогенного процесса.

В соответствии с [3] уравнения для констант скоростей записываются

$$I = nFS(\rho_o k_o \exp \alpha b(\phi_p - \phi_o) - \rho_R k_R \exp b(1 - \alpha)(\phi_p - \phi_R)), \quad (2)$$

где S — площадь границы раздела.

Последнее выражение можно записать в виде $I = IO + IR$. Для равновесного потенциала, соответствующего оптимальному составу КМ (под оптимальным составом, мы понимаем состав с максимальной долговечностью) величина тока прямой стадии IR равен току обратной стадии IO = 0. Для этих условий справедливо основное уравнение (2) принимает вид:

$$I = nFSk_s(\rho_o \exp \alpha b(\phi_p - \phi_o) - \rho_R \exp b(1 - \alpha)(\phi_p - \phi_R)) \quad (3)$$

В это уравнение входит только одна константа скорости k_s , характеризующая взаимодействие вещества окружающей среды с дыркой или электрона с веществом заполнителя и зависящая от разности потенциалов $(\phi_p - \phi_R)$. Эта разность потенциалов характеризует непосредственно взаимодействие компонентов в процессе твердения композиции или набора прочности.

Список литературы

1. Баев, В.С. Теоретические предпосылки конструирования композиционных материалов с заданными свойствами на основе кинетической теории прочности. /Баев В.С.// Тр. 64— научнотехнической конференции НГАСУ — Новосибирск.: Изд-во НГАСУ, 2007. — С.50–52.

2. Баев, В.С. Кинетическая концепция прочности материалов в свете теории вихревого строения материи./ В.С.Баев, Н.А. Машкин // Междун. сб. науч. тр. НГАУ. –Новосибирск.: 2006.– С.39 — 44.
3. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления / Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. — М.: ИЛ, 1948.– 236 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

^{1,2}Х.З. Брайнина, ^{1,2}Е.В. Викулова, ³Л.Г. Гальперин, ¹Н.Ю. Стожко

1. Уральский государственный экономический университет,

620144, Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62

2. Институт медицинских клеточных технологий,

620095, Екатеринбург, ул. Соболева, 25

3. Уральский федеральный университет,

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19а

Создание сенсоров на основе наночастиц металлов является новым и быстро развивающимся направлением современного электроанализа. В связи с этим актуальным становится развитие теоретических представлений, позволяющих прогнозировать свойства наночастиц, а, следовательно, и характеристики модифицированных наночастицами электродов.

В работе предложена математическая модель, описывающая процессы электроокисления наночастиц металлов, локализованных на поверхности индифферентного макроэлектрода. В модель введены термодинамические параметры, позволяющие учесть энергетические отличия ансамблей наночастиц от микро- и макрочастиц. Представлены результаты микроскопических и электрохимических исследований электроокисления частиц золота разного размера, иммобилизованных на поверхности **screen-printed электродов**. Экспериментально обнаружено, что при переходе от макрофазы к наночастицам электрохимическая активность золота возрастает, о чем свидетельствует смещение потенциала максимального тока окисления золота в область менее положительных потенциалов с уменьшением размера частиц. Расчетным путем получено семейство вольтамперограмм электроокисления наночастиц золота с поверхности индифферентного макроэлектрода. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных кривых подтверждает адек-

ватность использованной математической модели и корректность проведенных расчетов.

Анализ полученных результатов показал, что предложенная математическая модель позволяет предсказать форму и характерные особенности экспериментальных вольтамперограмм, а также получить информацию об энергетических свойствах наночастиц металлов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ КИСЛОТНО- ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Н.В. Бондарев

*Харьковский национальный университет имени
В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, Харьков, 61077, Украина*

Организованные растворы, представляющие собой мицеллярные растворы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), широко используются в различных областях аналитической химии, для солюбилизации лекарств, в фотохимии и фотофизике, в биохимии и биофизике. В большинстве случаев важную роль при протекании процессов в мицеллярных средах играют кислотно-основные превращения [1].

Впервые количественная оценка влияния электростатического потенциала (заряда) мицеллы на силу индикаторов и «поверхностную кислотность» была дана в работе Хартли [2] при объяснении «белковых» и «коллоидных» ошибок индикаторов. Электростатическая свободная энергия Гиббса переноса протона из объема раствора к поверхности за-

раженной мицеллы катионного ПАВ составляет $\Delta G^{el} = -F\psi_0$, где ψ_0 — электростатический потенциал поверхности мицеллы (Хартли и Роу [3] используют дзета-потенциал ζ). Если протоны в растворе подчиняются распределению Больцмана, то концентрация их $c_{H^+}^m$ у поверхности мицеллы по сравнению с концентрацией в объеме (bulk) раствора $c_{H^+}^b$ выражается уравнением

$$c_{H^+}^m = c_{H^+}^b \exp\left(\frac{F\psi_0}{RT}\right)$$

Таким образом, диссоциация слабых кислот (индикаторов) подавляется в анионных и облегчается в катионных мицеллярных средах. Это означает, что при электростатическом подходе к выявлению влияния заряда мицеллярной фазы на силу индикатора (слабой кислоты) с использованием объемной концентрации ионов водорода, наблюдаемая (*obsd*)

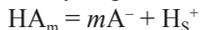
константа диссоциации $(pK_a)^{m,obsd}$ отличается на величину $\frac{F\psi_0}{2,303RT}$

от pK_a^b в объеме водного раствора.

Откуда

$$\psi_0 = \frac{2,303RT \left[(pK_a)^{m,obsd} - pK_a^b \right]}{F}$$

Штерн предложил первую трехплоскостную модель строения двойного электрического слоя (ДЭС) для учета слабо и сильно адсорбирующихся ионов [4]. С учетом специфической адсорбции молекулярной (НА) и анионной (A^-) форм слабого электролита на поверхности псевдофазы [1] равновесие диссоциации НА во внутреннем плотном слое Штерна (m) и диффузном слое Гуи принимает вид



Согласно Штерну [5], адсорбция на поверхности возможна только на определенном числе мест, доступных для недиссоциированных молекул НА и ионов A^- . При этом ионы водорода в диффузном слое Гуи в поле действия потенциала заряженной мицеллы распределяются в результате теплового движения в соответствии с законом Больцмана. Кислотно-основное равновесие характеризуется внутренней (*intrinsic*) константой диссоциации

$$K^{int} = \frac{[A^-]^m [H^+]_s}{[HA]^m}$$

а концентрация ионов водорода в диффузном слое Гуи на расстоянии x от границы раздела фаз пропорциональна фактору Больцмана

$$[H^+]_s = [H^+]_f^w \exp\left(-\frac{F\psi_\delta}{RT}\right),$$

где ψ_x — значение потенциала ДЭС в диффузном слое, $\lg[H^+]_s$ — «поверхностная кислотность» (поверхностный избыток) на границе плотного слоя Штерна и диффузного слоя Гуи.

В условиях полного связывания (c — *complete*) активных центров поверхности мицеллы (представления Штерна во многом основывают-

ся на физической теории адсорбции Ленгмюра) обеими формами слабого электролита HA и A^- ($x = \delta$, $\psi_x = \psi_\delta$)

$$K^{int} = \frac{[A^-]_n^m [H^+]_{s,c}}{[HA]_n^m} = \frac{[A^-]_n^m}{[HA]_n^m} [H^+]_o^w \exp\left(-\frac{F\psi_\delta}{RT}\right) = K^{ac} \exp\left(-\frac{F\psi_\delta}{RT}\right)$$

$$K^{ac} = \frac{[A^-]_c^m}{[HA]_c^m} [H^+]_o^w$$

здесь — кажущаяся (*apparent*) константа диссоциации; ψ_δ — значение потенциала Штерна; $[H^+]_o^w$ — концентрация ионов в объеме водного раствора. Тогда

$$\psi_\delta = \frac{2.303RT \left(pK^{int} - pK^{ac} \right)}{F}$$

Большой разброс в значениях ψ_δ , оцененных разными авторами [1] с помощью индикаторов для мицелл ионогенных ПАВ, свидетельствует о значительном влиянии эффектов среды на электрические свойства границы псевдофаза ионогенных ПАВ / водный раствор, а следовательно, на ограниченность электростатического подхода и представлений Штерна для интерпретации кислотно-основных равновесий в мицеллярных растворах.

В развитие представлений о строении ДЭС [5, 6] предложен адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя [7] в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ при распределении слабых электролитов (КА) между водной и мицеллярной фазами. Уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды (γ_o), равновесных концентраций частиц ($[KA], [A^-]$) и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта, γ^*) на Гальванический потенциал ($\Delta_w^m \phi$) границы раздела водный раствор / мицеллярная фаза катионных ПАВ имеет вид

$$-\Delta_w^m \phi = \frac{2,303RT}{zF} \left(\lg \gamma_{o,K^+} + \lg \frac{[KA]^m \gamma_{KA}^{*,m}}{[KA]^w \gamma_{KA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right)$$

Если слабый электролит (КА) распределяется между водным раствором и мицеллами, образованными длинноцепочечными анионами, и адсорбционно-нейтрализационный механизм образования ДЭС проявляется в нейтрализации отрицательного заряда мицеллярной поверхно-

сти катионами, то потенциалопределяющими ионами становятся анионы слабого электролита. Тогда

$$\Delta_w^m \varphi = \frac{2,303RT}{F} \left(\lg \gamma_{o,A^-} + \lg \frac{[KA]^m \gamma_{KA}^{*,m}}{[KA]^w \gamma_{KA}^{*,w}} - \lg \frac{[K^+]^m \gamma_{K^+}^{*,m}}{[K^+]^w \gamma_{K^+}^{*,w}} \right)$$

Список литературы

1. Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии / под. ред. В.И. Лебеда, Н.О. Мчедлова—Петросяна, Ю.В. Холина. Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2007. 675 с.
2. Hartley G. S. // Trans. Faraday Soc. 1934. Vol. 30. P. 444–450.
3. Hartley G.S., Roe J.W. // Trans. Faraday Soc. 1940. Vol. 36. P.101–109.
4. Власова Н.Н.// Химия, физика и технол. поверхн. 2008. №14.С.6–15.
5. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th Ed. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 784 p.
6. Bondarev N.V. // Book of abstracts Intern. conf., devoted 100th anniversary of the birth of prof. N. Izmailov. Kharkiv. 2007. P. 169–171.
7. Bondarev N.V. // Abstracts XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan. 2009. Vol. 1. P. 328.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИКА АНТИБИОТИКОВ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Е.В. Владимирова, А.А. Дунаева, О.М. Петрухин, Е.В. Шипуло
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, г.Москва, Миусская пл., 9

Реакции образования и распределения неорганических и органических комплексных соединений в двухфазных гидрофильно-органических системах широко используются в аналитических методах анализа, в том числе в таких равновесных электрохимических методах анализа, как потенциометрия с жидкостными ионоселективными электродами и вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ). Соответственно, при оценке пригодности уже синтезированных и доступных реагентов, позволяющих добиться необходимой чувствительности и селективности определения, появляется необходимость использования теоретических результатов прецизионного рентгено-спектрального метода и соответствующих разделов квантово-химической *теории переноса электронной плотности (ТЭП)* (В.Г. Цирельсон). В рамках этой теории молекула представляет собой ядра химических соединений, погруженных в море

электронного облака. Из теории ТЭП следует, что жесткими являются состояния с большой разностью между высшими заполненными и наименьшими вакантными молекулярными состояниями, а мягкими — состояния, для которых возбужденные уровни близки к основным. Таким образом, жесткость является величиной принципиально переменной и зависит, в том числе, и от переноса электронной плотности в результате взаимодействия, зависящей от характера связи между соответствующими атомами донора и акцептора. Априорные характеристики все модельно условны. Экспериментальные данные аналитической химии полностью согласуются с этими выводами ТЭП.

Широкое применение антибиотиков в медицинских и немедицинских целях диктует необходимость разработки простых и доступных методов анализа, в том числе электрохимических. Методом вольтамперометрии на ГРДНРЭ было изучено комплексообразование ионов щелочных и щелочноземельных металлов, являющимися «жесткими» ионами, с рядом гидрофобных макролидных антибиотиков, содержащими в своем составе лактонное кольцо. Тем же методом было изучено комплексообразование ряда аминогликозидных антибиотиков, являющимися сложными гидрофильными соединениями, содержащими в своем составе несколько гидроксид- и аминогрупп, с нейтральным макроциклом дибензо-18-краун-6. На основании полученных данных было предложено использовать метод вольтамперометрии на ГРДНРЭ для количественного определения как макролидов, так и аминогликозидов.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НА ИНДИФФЕРЕНТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ПУАССОНОВСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗАРОДЫШЕЙ

Гейнман А. Э., Гейнман А.А.

*Алтайский Государственный Технический Университет
им. И. И. Ползунова, 656000 г. Барнаул пр. Ленина, 46*

При теоретическом описании фазовых переходов и гетерогенного образования зародышей можно выделить три подхода: термодинамический, кинетический и статистический. В математических моделях электрорастворения твердого осадка с индифферентного электрода широко используют оба первых подхода. При этом оперируют с параметрами, которые невозможно определить экспериментально. Например, в монографии [1] активность твердого осадка определена выражением:

$$a = a_0 (1 - e^{-\gamma q}), \quad (1)$$

где a_0 — активность макрофазы, моль/см³; γ — формальный неопределенный множитель, Кл⁻¹; q — количество вещества на поверхности в данный момент времени, Кл.

Несмотря на то, что такой подход подвергался критике, полученное уравнение вольтамперметрической кривой для необратимого электрохимического растворения осадка нашло косвенное экспериментальное подтверждение и использовалось в физико-химических исследованиях.

Экспериментально определить параметры a_0 и γ нельзя, вопрос о физическом смысле данных параметров также остается открытым.

Нами в работе [2] используется статистический подход к описанию твердого осадка на поверхности индифферентного электрода. Пусть зародыш на поверхности электрода подчиняется распределению Пуассона в процессе их электрорастворения, тогда вероятность того, что зародыш состоит из k -атомов равна:

$$P(k) = \left(\frac{q}{\lambda \cdot S_0} \right)^k \cdot \frac{1}{k!} \cdot e^{-\frac{q}{\lambda \cdot S_0}}, \quad (2)$$

S_0 — площадь поверхности электрода, см²; $\lambda = \frac{z \cdot e}{S_a}$ — интенсивность заполнения электрода, Кл/см²; z — число электродов, принимающих участие в электрохимической реакции; e — заряд электрона, Кл; S_a — площадь, занимаемая адатомом на поверхности электрода, см². В этом случае площадь поверхности, занятая твердым осадком равна:

$$S = S_0 \left(1 - e^{-\frac{q}{\lambda \cdot S_0}} \right), \quad (3)$$

Запишем дифференциальное уравнение электрорастворения твердого осадка с поверхности электрода при необратимом процессе протекания электрохимической реакции:

$$\frac{dq}{dt} = -z \cdot F \cdot K_S \cdot \rho \cdot S_0 \left(1 - e^{-\frac{q}{\lambda \cdot S_0}} \right) e^{\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} (\varphi - \varphi_0)}, \quad (4)$$

где F — число Фарадея, Кл/моль; K_S — стандартная константа скорости электрохимической реакции, см/с; ρ — плотность осадка, моль/см³; β — коэффициент переноса; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T — температура, К; φ_0 — стандартный потенциал электрохимической реакции, В; φ — постоянный потенциал электрорастворения твердого осадка, В.

Обозначим произведение постоянных, входящих в (4), через:

$$b = z \cdot F \cdot K_s \cdot \rho \cdot S_0 \cdot e^{\frac{\beta \cdot z \cdot F}{R \cdot T} (\varphi - \varphi_0)}, \text{ А}$$

Тогда задача Коши для дифференциального уравнения (4) запишется в виде:

$$\frac{dq}{dt} = -b \left(1 - e^{-\frac{q}{\lambda \cdot S_0}} \right), \quad (5)$$

$$q(0) = Q$$

Q — количество вещества на электроде в начальный момент времени, Кл
Интегрируя (5) получим:

$$q = \lambda \cdot S_0 \cdot \ln \left(e^{-\frac{b}{\lambda \cdot S_0} t} + C \right) - \lambda \cdot S_0 \cdot \ln C, \quad (6)$$

где C — константа интегрирования равна:

$$C = \left(e^{\frac{Q}{\lambda \cdot S_0}} - 1 \right)^{-1}$$

Дифференцируя (6), получим уравнения хроноамперометрической кривой электрорастворения твердого осадка с поверхности электрода, которая представляет собой монотонную функцию времени:

$$i = -b \left(1 + C \cdot e^{\frac{b}{\lambda \cdot S_0} t} \right)^{-1}, \quad (7)$$

i — ток электрорастворения, А.

Хроноамперометрическая кривая (7) может быть получена экспериментально.

Дифференцируя уравнение (7) получим:

$$\frac{di}{dt} = \frac{b^2}{\lambda \cdot S_0} \cdot C \cdot e^{\frac{b}{\lambda \cdot S_0} t} \left(1 + C \cdot e^{\frac{b}{\lambda \cdot S_0} t} \right)^{-2}, \quad (8)$$

Кривая (8) также может быть получена экспериментально при регистрации полезного сигнала в дифференциальном режиме.

Найдем точку перегиба кривой (7) и соответственно точку экстремума функции (8), пропуская промежуточные выкладки, получим:

$$\begin{cases} t_{y\ddot{e}n.} = -\frac{\lambda \cdot S_0}{b} \cdot \ln C, \\ i(t_{y\ddot{e}n.}) = -\frac{b}{2}; \quad \left. \frac{di}{dt} \right|_{t=t_{y\ddot{e}n.}} = \frac{b^2}{4\lambda \cdot S_0}, \end{cases} \quad (9)$$

Найдем количество твердого осадка на поверхности электрода при $t = t_{y\ddot{e}n.}$, из (6) имеем:

$$q(t_{y\ddot{e}n.}) = \lambda \cdot S_0 \cdot \ln 2,$$

Подставляем в (3) получим заполнение поверхности электрода твердым осадком. В точке перегиба кривой (7) математическое ожидание Пуассоновского распределения зародышей (2) равно $\ln 2$, что соответствует наивероятнейшему числу атомов в зародыше: $m = 0$. Это указывает на отсутствие фазы на поверхности электрода при ее 50 % заполнении. Для наивероятнейшего числа атомов в зародыше: $m = 1$, площадь поверхности электрода, заполненная твердым осадком лежит в пределах: $0,632 S_0 < S < 0,865 S_0$. При начальном количестве вещества $Q < \lambda \cdot S_0 \cdot \ln 2$ кривые (7) и (8) не содержат точку перегиба и точку экстремума, соответственно. В работах [3–4] указывается существование фазового перехода при 75 % заполнении поверхности, что согласуется с нашими результатами. Математическая простота представленной модели связана с тем, что здесь рассматривается не процесс образования фазы на поверхности, а электрохимическое растворение сформированной фазы.

Из соотношений (9) получим выражение для площади, занимаемой адатомом на электроде:

$$S_a = \frac{z \cdot e \cdot S_0 \left. \frac{di}{dt} \right|_{t=t_{y\ddot{e}n.}}}{[i(t_{y\ddot{e}n.})]^2}, \quad (10)$$

Выражение (10) позволяет экспериментально определить площадь, занимаемую адатомом на поверхности электрода, при этом желательно кривые (7) и (8) регистрировать одновременно.

Выводы

1. Найден критерий фазового перехода на индифферентной поверхности. Образование твердой фазы соответствует наивероятнейшему числу атомов в зародыше равное единице, при этом площадь поверхности,

заполненная твердым осадком лежит в пределах: $0,632 S_0 < S < 0,865 S_0$. При монослойном заполнении электрода данные пределы соответствовали бы от одного до двух монослоев на поверхности.

2. Получено простое выражение (10), которое позволяет экспериментально определять площадь, занимаемую адатомам на поверхности, что связано с природой осаждаемого вещества.

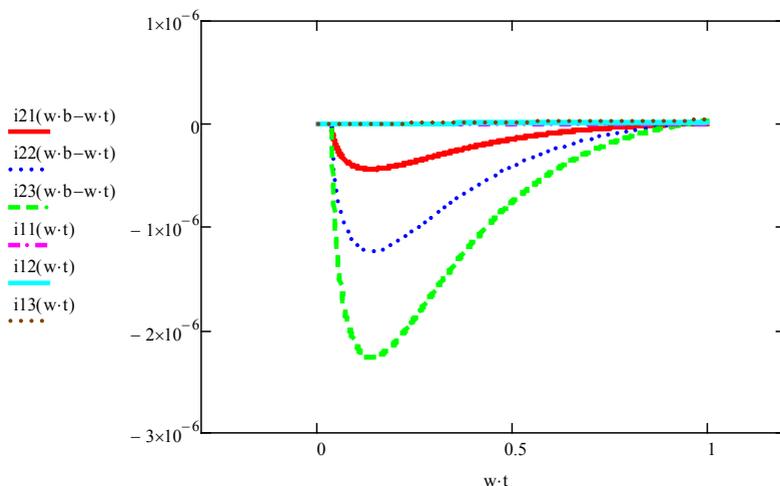
Список литературы

1. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. — М., Химия, 1972. — 192 с.
2. Гейнеман А.А., Гейнеман А.Э. Перспектива развития фундаментальных наук. — Тр., Томск, 2004, С. 116–117.
3. Fescher M.E., Chem Phys., 43, 1965 — С. 2840.
4. Runnels L.K., Combs L.L., Chem. Phys., 45, 1966 — С. 2482.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ КРИВЫХ ОТДЕЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ ОСАДКА НА ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. В. Гунцов, Л. В. Гунцова

*Тюменский государственный нефтегазовый университет,
62500, г. Тюмень, ул. Володарского 38*



Метод инверсионной вольтамперометрии можно использовать для анализа начальных стадий электрокристаллизации. Допустим на твердом электроде происходит электронакопление и электрорастворение N штук полусферических зародышей осадка. Зародыши не взаимодействуют друг с другом. Электродный процесс обратимый. Уравнения для роста и растворения зародышей имеют вид:

$$i(t) = 2\pi zFDc_0 N (1 - e^{-fw}) \left\{ \frac{2Dc_0}{c_r} \left[t + \frac{(e^{-fw} - 1)}{fw} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}; \quad (1)$$

$$i(t) = 2\pi zFDc_0 N (e^{f \cdot w \cdot t} - 1) \cdot \left\{ R_0^2 - \frac{2Dc_0}{c_0} \left[\frac{1}{fw} (e^{f \cdot w \cdot t} - 1) - t \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

где N — число зародышей, w — скорость развертки потенциала.

Уравнения (1) и (2) позволяют построить циклические вольтамперные кривые (ЦВА) для процессов роста и растворения отдельных зародышей осадка (для некоторого условного электродного процесса и трех разных значений концентрации: $C_{01} = 10^{-5}$ М; $C_{02} = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{03} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; b — время реверса потенциала).

Из рисунка видно, что соответствующие ЦВА (построенные в пакете Mathcad-14) не имеют максимумов, а величина минимумов зависит от объёмной концентрации и некоторых других параметров.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ КАК ОСНОВА РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА И КОРРОЗИОННОГО МОНИТОРИНГА

Б.Ф. Назаров

ГОУ ВПО НИ ТПУ, ООО «Техноаналит», Томск, пр. Ленина 30

Физико-химические методы, в частности, электрохимические методы анализа, например, инверсионная вольтамперометрия (ИВ), нашли широкое применение в при выполнении рутинных анализов. При этом, несмотря на многочисленные рационализации (разнообразие электродов, компьютерное управление процессом и обработкой результатов, микропипеток) техника и методы работы начиная с 60-х годов прошлого века не претерпели серьёзных изменений. В тоже время в электрохимии произошли громадные изменения как в методах исследования, так и полученных ре-

зультатах, которые имеют непосредственное отношение к области применения электроанализа, технологии изготовления электродов, интерпретации полученных вольтамперограмм, аппаратурной (приборной) реализации. Отметим только некоторые наиболее важные, по нашему мнению, достижения теоретической электрохимии как основы разработки средств для электроанализа и коррозионного мониторинга.

Твердые электроды устойчиво доминируют в современных исследованиях электрохимических межфазных границ, тогда как бывшие десятилетиями в центре внимания жидкие электроды, в особенности ртутный, привлекают значительно меньшее внимание. Конец «ртутной эры» в значительной степени связан с невозможностью применения большинства новых методов исследований к подвижной жидкой поверхности, а также со сложным электронным строением ртути, затрудняющим, например, применение «модели желе». В то же время в электрохимической кинетике и аналитических приложениях ртутный электрод все еще играет значительную роль. Моделирование поведения электродов из поликристаллических материалов на основе данных, полученных для различных граней монокристаллов, в рамках двух направлений (имитация свойств кристаллографически неоднородной поверхности и исследовании шероховатых поверхностей) позволит прогнозировать оптимальный тип электрода. Расширение микро и наноскопических экспериментальных возможностей позволит найти существенные расхождения реальных поверхностных концентраций с величинами, определяемыми из хроноамперометрических экспериментов, что имеет важное значение при анализе многокомпонентных систем. Это стимулируется развитием новых и усовершенствованных моделей, имеющих аналитические решения и позволяющих модифицировать привычные процедуры обработки хроноамперограмм для случаев смешанного контроля суммарного процесса, сплавообразования (сложных осадков). На современном этапе развития кинетики процессов растворения — осаждения важные фундаментальные задачи ставят электрохимические микротехнологии. К этому направлению можно отнести и формирование фрактальных осадков в низкоразмерных конфигурациях электрохимических ячеек. Развитие техники микроэлектродов и наноэлектрохимии позволит исследовать процессы образования и роста единичных зародышей, одновременно поставив ряд совершенно новых задач, связанных с локальным растворением —осаждением индуцированным острием зонда в зазоре. В приложении к решению электрохимических и аналитических задач должны получить дальнейшее развитие и обобщение методы интегрирования и дифференцирования по дробным порядкам имеющие большое значение в коррозионном мониторинге подземных металличе-

ских сооружений. Следует отметить разработку количественной модели электродной реакции в условиях естественной (спонтанной) конвекции. Для различных геометрических конфигураций ультра-микро электродов (УМЕ) решены в настоящее время сложные задачи, связанные с соизмеримостью толщин ионного двойного слоя и диффузионного слоя. Из всех традиционных электрохимических методов наиболее активно развивающимися являются вольтамперометрия и спектроскопия импеданса, претендующие на получение большого набора информации. Возможности спектроскопии импеданса могут быть расширены при дополнительном использовании возмущений не электрохимической природы. Произошло также серьезное теоретическое развитие различных подходов к анализу электрохимических шумов, позволяющее говорить о создании новых шумовых методов (идентификация, классификация полезных сигналов). Оптические методы должны получить дальнейшее развитие в электроанализе, так как наряду с эффективностью этих методов при решении многих рутинных задач по идентификации адсорбатов, некоторые специализированные методики позволяют отнести сигналы к адсорбатам, локализованным на определенных фрагментах поверхностей.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ В ОКРЕСТНОСТИ КАТОДНО ЗАЩИЩЁННОГО ПОДЗЕМНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СООРУЖЕНИЯ

Б.Ф. Назаров, С.М. Чухланцев

ООО «НПП «ЭлектроХимЗащита». Томск, пр. Ленина 30

При эксплуатации подземных металлических сооружений коррозионные процессы существенным образом зависят от природы, структуры и состава верхних слоёв грунта (коррозионной активности). Для контроля за коррозионной активностью грунта в НПП «ЭлектроХимЗащита» разработан сухой электрод сравнения (в дальнейшем СЭС) [1].

В данной работе при рассмотрении системы труба–СЭС были сделаны следующие предположения: размеры дефектов изоляции трубопровода или размеры СЭС по сравнению с расстоянием между ними и станцией катодной защиты малы, грунт состоит из двух слоёв, верхнего слоя мощностью (конечной глубины) L и неограниченно протяжённой коренной породы, удельные сопротивления верхнего слоя грунта ρ_0 и коренной породы ρ_1 произвольны, между дефектом изоляции трубопровода или СЭС протекает постоянный ток.

При этих предположениях поставленная задача является аналогичной хорошо известной задаче [2]:

$$U(x) = A \left[\frac{1}{x} + 2 \sum_{n=0}^{50} \frac{k^n}{(x + 2nl)^{0.5}} \right] \quad (1)$$

где $U(x)$ — распределение потенциал вдоль поверхности земли, $k = \rho_l - \rho_0 / (\rho_l + \rho_0)$, A — константа. Если величина ρ_l меняется относительно слабо, то величина ρ_0 зависит как от кислотности почвы, так и химического состава. Причём состав и структура верхних слоёв грунта существенным образом влияют на его коррозионную активность.

Проверка уравнения (1) проводилась на полигоне и в лабораторных условиях на модельных грунтах (торф, песок, глина) с различной влажностью, кислотностью и удельным сопротивлением. Показано: применение СЭС позволяет контролировать потенциал и выше перечисленные параметры с удовлетворительной точностью.

Список литературы

1. Ю.А. Иванов, Б.Ф. Назаров//Способ измерения поляризационного потенциала подземного металлического сооружения и устройство его реализации. Патент № 2376401. 2009г
2. А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. Уравнения математической физики. Наука, Москва 1977

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ВЕЛИЧИНУ ТОКА В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ ИВ

В.А. Немов

Хаб. фил. Новосибирской государственной академии водного транспорта, 680007, г. Хабаровск, пер. Ремесленный 4

В условиях ограниченно-полубесконечной диффузии (электродная асимметрия), когда раствор находится в большом объеме, истощение раствора в стадии электронакопления практически отсутствует и в соответствии с параметрической теорией А.Г.Стромберга [1] степень истощения $\gamma_s \leq 0.05$. Тогда концентрация вещества в ртутной пленке определяется по формуле [1] $CoR = Co_0 \cdot \gamma_s \cdot V_p / V_s = Co_0 \cdot (K_s / zF) \cdot \tau_s \cdot S / V \Delta$ (1)

$$i = i_{np} B \left\{ 1 - (1 - \theta) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\}, \quad (1)$$

Учитывая это в уравнении потенциостатической ИВ (П ИВ) [2]:

$$i = i_{\infty} B \left[1 - (1 - K) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} e^{-n^2 \lambda^2} \right] = -zFSC_R^0 \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} B \left[1 - (1 - K) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} e^{-n^2 \lambda^2} \right] \quad (2)$$

получаем обобщенное уравнение П ИВ

$$i = -K_3 \tau_3 S / \ell_3 C_0 \sqrt{(D_R / \pi t)} \cdot V \left\{ 1 - (1-K) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \exp[-n^2 \lambda^2] \right\}, \quad (3)$$

учитывающее влияние на величину тока экспериментально значимых факторов, действующих как на стадии электронакопления, так и на стадии электрорастворения. Из уравнения (3) следует, что величина тока в потенциостатической ИВ пропорциональна константе электролиза K_3 , времени электролиза τ_3 , площади поверхности электрода S , концентрации вещества в растворе C_0 , корню квадратному из коэффициента диффузии D_R определяемого вещества, и обратно пропорциональна толщине ртутной пленки рабочего электрода ℓ_3 и корню квадратному из времени протекания процесса растворения (регистрации вольтамперной кривой) t .

Величина тока зависит от поляризующего θ' и равновесного θ_0' потенциалов, входящих в $V = (\theta' - \theta_0') / (1 + \theta')$ и $K = (1 - \theta') / (1 + \theta')$. Существенное влияние оказывает фактор $\lambda = \ell / \sqrt{(D_R \cdot t)}$, учитывающий ограниченность диффузионного поля в электроде. В зависимости от соотношения потенциала поляризации электрода и равновесного $(\theta' - \theta_0')$ уравнение (3) описывает катодный или анодный процесс.

Список литературы

1. Стромберг А.Г.// Известия СО АН СССР. 1961.5. С.76
2. Nemov V.A. Potentiostatic voltamperometry on limited volume electrodes. Abstracts of 2-nd international symposium "Chemistry and chemical education", FESU, Vladivostok, September 2000 г., p. 123–124

УРАВНЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ КРИВОЙ В УСЛОВИЯХ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ

*В.А. НеХаб. фил. Новосибирской государственной академии
водного транспорта, 680007, г. Хабаровск, пер. Ремесленный 4*

При разработке современных систем мониторинга объектов окружающей среды большое внимание уделяется автоматизации методов контроля и миниатюризации датчиков и электроаналитических ячеек. С теоретической точки зрения система электрод-раствор в ИВ представляет собой несимметричную двухслойную диффузионную систему, частные случаи которой были подробно рассмотрены в большом количестве научных работ теоретического и экспериментального характера, посвя-

ценных развитию методов ИВ. Нами поставлена и решена краевая диффузионная задача энергетически нагруженного массопереноса вещества из слоя $\ell_1 (0-\infty)$ в слой $\ell_2 (0-\infty)$ и предложены уравнения вольтамперных кривых, учитывающие влияние экспериментально-значимых факторов на параметры этих кривых. В общем виде такое уравнение вольтамперной кривой при наложении потенциала, изменяющегося по линейному закону, представляется в виде

$$i = P_{ш} S C_R^0 \psi(\beta, \gamma_R, \rho_1, \rho, \rho_{1/2}, \mu_n) \quad (1)$$

где: $P_{ш}$ — параметр Шевича; $\beta = \sqrt{(\gamma_R / \gamma_0)}$ — критерий симметричности диффузионной системы: при $\beta = 1$ система симметричная, при $\beta > 1$ — γ -электродная асимметрия, при $\beta < 1$ — растворная асимметрия;

$\rho_1, \rho, \rho_{1/2}$ — значения потенциалов в безразмерном виде; μ_n — корни характеристического уравнения; C_R^0 — концентрация восстановленной формы вещества; S — площадь поверхности электрода.

Установлено, что при вычислении параметрического интеграла число разбиений n и значения γ_R и γ_0 играют существенную роль.

В соответствии с параметрической теорией А.Г. Стромберга [1] при отсутствии истощения раствора

$$C_R^0 = C_0^0 \cdot (K_3 / zF) \cdot \tau_3 \cdot S / V \varepsilon. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1) получаем обобщенное уравнение вольтамперной кривой для линейной потенциодинамической ИВ в случае несимметричной диффузионной системы

$$i = P_{ш} \cdot S \cdot C_0^0 \cdot (K_3 / zF) \cdot \tau_3 \cdot S / V \varepsilon \cdot \psi(\beta, \gamma_R, \rho_1, \rho, \rho_{1/2}, \mu_n), \quad (3)$$

учитывающее влияние экспериментальных факторов на стадии электронакопления и на стадии электрорастворения.

Уравнения (1) и (3) справедливы для катодных и анодных процессов и могут быть использованы при миниатюризации датчиков в ИВ.

Список литературы

1. Стромберг А.Г.// Известия СО АН СССР. 1961. 5. С.76

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО (РАВНОВЕСНОГО) ПОТЕНЦИАЛА НА ВЕЛИЧИНУ ТОКА В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ ИВ

¹*В.А. Немов*, ²*И.А. Калиновский*

1. *Хаб. фил. Новосибирской государственной академии водного транспорта, 680007, г. Хабаровск, пер. Ремесленный 4*

2. *Тихоокеанский государственный университет, 680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская 136*

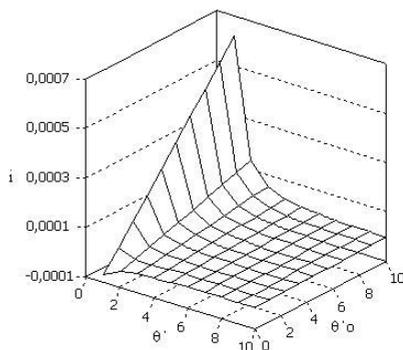
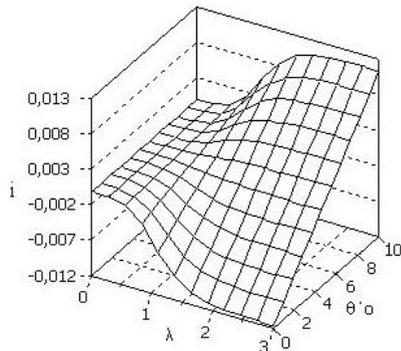
В потенциостатической ИВ на пленочном электроде (ограниченно-полубесконечная диффузия) предложено уравнение для тока [1]

$$i = i_{np} B \{1 - (1 - K) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \exp[-n^2 \lambda^2]\}, \quad (1)$$

где $i_{np} = -zFSC_R^0 \sqrt{(D_R/\pi t)}$ — предельный ток (уравнение Котрела для анодных процессов). Уравнение (1) универсально для обратимых процессов, так как в частных случаях из него получают известные в литературе уравнения предельного тока Котрела для анодных ($\theta' \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow \infty$) и катодных ($\theta' \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow \infty$) процессов (полубесконечная диффузия), уравнение предельного анодного тока ($\theta' \rightarrow \infty$, $\lambda = 0 \rightarrow \infty$) для ограниченно-полубесконечной диффузии, общее уравнение предельного тока для полубесконечной диффузии ($\lambda \rightarrow \infty$) и любого значения накладываемого постоянного потенциала θ' и начального (равновесного) потенциала θ'_0 :

$$i = i_{np} \cdot B = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R^0 \cdot \sqrt{(D_R/\pi \cdot t)} \cdot [(\theta' - \theta'_0) / (1 + \theta')] \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что величина равновесного потенциала существенно влияет на величину тока, изменяя его знак в зависимости от соотношения поляризующего θ' и равновесного θ'_0 потенциалов. Характер этого влияния показан на рис. 1 ($\lambda = 0.1$) и рис. 2 ($\theta' = 5$) для одинаковых значений z , S , C_R^0 , D_R и t .



Список литературы

1. Nemov V.A. Potentiostatic voltamperometry on limited volume electrodes. Abstracts of 2-nd international symposium "Chemistry and chemical education", FESU, Vladivostok, September 2000 г., p. 123–124

К ТЕОРИИ ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА. КВАЗИОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС.

А.А. Шилов, А.В. Гунцов

*Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет
625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38*

Метод хроновольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в настоящее время успешно используется как в электроаналитической практике, так и для исследования кинетики электрохимических процессов, в том числе квазиобратимых. Математическое описание кривых ток–потенциал в условиях рассматриваемого метода, представленное в работе Мацуды и Аябе [1], очень сложно, что ограничивает его использование для расчета теоретических вольтамперных кривых и определения кинетических параметров электродного процесса. В данной работе приводится уравнение вольтамперной кривой квазиобратимого электродного процесса в доступной аналитической форме.

При решении диффузионной задачи для катодного квазиобратимого электродного процесса



с соответствующими начальными и граничными условиями, при линейной полубесконечной диффузии, в квазистационарном приближении $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, получаем следующее уравнение вольтамперной кривой:

$$J(t) = \frac{\exp(\alpha fwt) - \exp(-(1-\alpha)fwt)}{J_0 + \frac{\sqrt{\pi t} \cdot \exp(\alpha fwt)}{zFS\sqrt{D_{Ox}}C_{Ox}^0} + \frac{\sqrt{\pi t} \cdot \exp(-(1-\alpha)fwt)}{zFS\sqrt{D_{Red}}C_{Red}^0}}, \quad (2)$$

где J_0 — ток обмена, α — коэффициент переноса заряда, $f = \frac{z_a F}{RT}$, w — скорость развертки потенциала, остальные обозначения общепринятые.

Полученное уравнение вольтамперной кривой квазиобратимого электродного процесса можно использовать для построения теоретических зависимостей ток–потенциал, а также для определения значения тока обмена и коэффициента переноса электродного процесса.

Список литературы

1. Matsuda H., Ayabe Y. // Z. Elektrochem. 1955. 59. P. 494.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЛИНЕАРИЗАЦИИ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

С.В. Шумар, А.Е. Калинина

*Томский государственный университет,
г. Томск, пр. Ленина, 36.*

Компьютеризация титриметрического анализа, применение математических и статистических методов для описания химических процессов не только повысила производительность труда аналитика, но и значительно увеличила объём информации о материале исследуемой системы. Построение математических моделей титриметрических процессов позволяет прогнозировать её поведение в различных условиях, при этом параметры модели представляют собой важнейшие термодинамические и химико-аналитические характеристики исследуемой системы. В основе метода линеаризации Б.Марьянова [1] лежит математическая модель процесса потенциометрического титрования построенная на базе уравнений связи, материального баланса и закона действия масс, позволяющая преобразовать кривые титрования в линейные регрессионные характеристики, параметры которых с точностью оценок метода наименьших квадратов определяют точки эквивалентности и константы равновесия реакций. В настоящем сообщении исследована возможность снизить нижнюю границу определяемых концентраций и расширить круг реакций, используемых в титриметрическом анализе.

При обработке кривых потенциометрического титрования традиционными методами нижняя граница определяемых концентраций составляет 1×10^{-5} М. Возможность титрования растворов с более низкой концентрацией, а также в условиях значительной растворимости или диссоциации продукта реакции резко ограничена, так как кривая титрования имеет вырожденный характер и перегиб на кривой титрования обычно выражен нечётко либо вообще отсутствует. Метод линеаризации позволяет получить правильную оценку точки эквивалентности вырожденных кривых и одновременно определить константу равновесия реакции. Однако, для получения правильных результатов должны

быть соблюдены условия проведения анализа разбавленных растворов обеспечивающие адекватность математической модели (высокая ионная сила, создаваемая индифферентным электролитом, и при необходимости применение буферного раствора). В результате применения метода линеаризации для обработки данных аргентометрического титрования удалось резко снизить нижнюю границу определяемых концентраций до 1×10^{-9} М, относительная погрешность определений не превышает 11 %.

Список литературы

1. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Из-во Том. ун-та, 2001. 158 с.

СЕКЦИЯ III.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

ДАТЧИК С МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМЫМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОДОМ: ОТ СОЗДАНИЯ ДО НАСТОЯЩЕГО ВРЕМЕНИ

Т.П. Александрова, Л.И. Скворцова, Р.Ю. Бек, А.А. Вайс
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Сигнал в электрохимической системе формируется на границе раздела фаз электрод–раствор и зависит от ряда факторов, важную роль среди которых играет состояние поверхности электрода. Одним из перспективных методов регенерации рабочей поверхности является срезание тонкого поверхностного слоя. В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН г. Новосибирска на протяжении многих лет ведутся систематические исследования и конструкторские разработки по совершенствованию датчиков с механически обновляемыми твердыми электродами и разрабатываются методики анализа различных веществ с их использованием.

Датчик включает в себя электрохимическую ячейку и устройство для обновления индикаторного электрода. Регенерация рабочей поверхности индикаторного электрода осуществляется срезанием тонкого поверхностного слоя гексанитовым резцом непосредственно в анализируемом растворе перед каждым циклом поляризации. При надежном срезе достаточной толщины на поверхности обнажается слой электрода, который не подвергался воздействию окружающего раствора. Свойства такого слоя не зависят от длительности пребывания электрода в растворе до обновления. Таким образом, при хорошо воспроизводимых условиях обновления сохраняется не только площадь поверхности, но и исходные свойства электрода, как в отношении структуры, так и химического состава. Такой способ регенерации рабочей поверхности обеспечивает хорошую воспроизводимость аналитического сигнала.

Впервые датчик был использован для исследования кинетики электрокристаллизации серебра [1]. В его первоначальной конструкции длинный проволочный индикаторный электрод, покрытый слоем эмалевой изоляции, наматывался на бобину и вталкивался в срезающее устройство двумя резиновыми валиками. Позднее были разработаны датчики с жесткими стержневыми индикаторными электродами [2–4]. Электроды изготавливались в виде стержня из эпоксидной смолы длиной 100 мм и наружным диаметром 4 мм, внутри которого находились

металлическая проволока диаметром 0.5 мм или графитовая композиция диаметром 2 мм.

Регенерация рабочей поверхности электродов срезом тонкого слоя позволила расширить ассортимент материалов для изготовления индикаторных электродов. Так, помимо широко применяемых в ВА-анализе электродов (графитовый, платиновый, серебряный и золотой), были изготовлены электроды из Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Al, Zr, Sn, Bi, Sb и изучены возможности их использования для анализа. Большинство из них в режимах катодной или анодной поляризации проявляют специфические свойства, представляющие интерес для решения разного рода практических задач.

С использованием датчика со стержневыми электродами разработаны и успешно применяются следующие методики: определения палладия в фосфатном электролите, в растворах активирования; серебра, «свободных» цианид-, роданид- и ферроцианид-ионов в электролитах серебрения; меди, олова (II) и (IV) в растворах совмещенного активирования; олова и свинца в электролитах оловяно-свинцовых покрытий; олова (II) и железа(II) в фенолсульфоновом электролите оловянирования; меди и персульфат-ионов в растворах декапирования; хлорид- и нитрат-ионов в электролитах меднения и никелирования, галогенид-ионов в рассолах, природных и сточных водах, сульфид- и сульфат-ионов в реактивах; хрома (VI), меди, кадмия, ртути (II), мышьяка (III) и свинца в сточных, природных и питьевых водах. Разработаны методики определения аскорбиновой кислоты, формальдегида, бутиндиола, гидрохинона, пирокатехина, резорцина, метола.

Многолетний опыт эксплуатации данного датчика привел к идее создания на его основе вольтамперометрического анализатора.

Вольтамперометрический анализатор, совмещает в одном корпусе потенциостат, электрохимическую ячейку и устройство для обновления индикаторного электрода, что делает его более компактным и удобным в работе, обеспечивает более высокие метрологические характеристики измерений за счет меньшего уровня помех. Анализатор включает программный способ реализации вольтамперометрического анализа и обработки результатов. При этом и в конструкцию датчика, являющегося основным узлом анализатора, внесен ряд изменений, направленных на повышение точности измерения, сокращения времени анализа и удобства эксплуатации:

— Использовано пошаговое движение ножа при обновлении индикаторного электрода. Такое движение ножа обеспечивает лучшие условия для среза и воспроизводимости рабочей поверхности. Это связано с тем, что механические напряжения, возникающие в приповерхностном слое обновляемого участка электрода, при

пошаговом срезе не накапливаются, а периодически релаксируют в моменты остановки ножа. Тем самым предотвращается возможное образование трещин, дефектов на поверхности индикаторного электрода и сколов в его изолирующей оболочке, вызывающих изменение площади рабочей поверхности.

- Датчик снабжен устройством, позволяющим легко и точно установить торец индикаторного электрода на уровень плоскости среза, что делает более удобным процесс замены или первичной установки индикаторного электрода. Ранее, если при установке электрода его торец оказывался ниже уровня плоскости среза, то это могло привести к заклиниванию ножа, и даже к сколу изолирующей оболочки электрода или его поломке. На восстановление рабочей поверхности поврежденного индикаторного электрода требовалось большое число срезов и времени. Поэтому опытный экспериментатор был вынужден устанавливать торец электрода заведомо выше плоскости среза и проводить большое число холостых срезов.
- Устранена необходимость «приработки» срезающей системы. В датчиках прежней конструкции при установке нового электрода, необходимо было сделать более 20 срезов, чтобы выйти на стационарный режим обновления. Это является следствием некоторой эластичности механической системы. В последней конструкции датчика скользящая плотная посадка индикаторного электрода обеспечивает жесткость конструкции в момент среза и исключает смещение и изгиб индикаторного электрода. Это позволяет уже с первого среза выйти на стационарный режим обновления.
- Кроме того, внесены изменения в конструкцию датчика, позволившие уменьшить объем анализируемого раствора и упростить промывку погружной части датчика.

Работа вольтамперометрического анализатора проверена на методиках определения серебра в отработанных фиксажных и фиксажно-отбеливающих растворах, а также меди и железа в растворах травления на основе FeCl_3 .

Список литературы

1. Бек Р.Ю.Б Лаврова Т.А. // Известия СО АН СССР. Сер.хим.наук. 1971. №14.Вып.6. С. 102.
2. Клетеник Ю.Б., Бек Р.Ю., Кирюшов В.Н., Полякин Л.Ю., Буренков И.И. //Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 3. С. 534.
3. Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П.// Журн. аналит. химии. 1997. Т 52. № 7. С. 752.
4. Скворцова Л.И., Александрова Т.П., Тарасова В.А., Кирюшов В.Н., Замятин А.П. // Журн. аналит. химии. 2005. Т 60. № 12. С. 1284.

ЗОЛОТОПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*М.В. Анищенко, В.В. Шелковников, А.К. Шульга, Ю.С. Матяш
ТГУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, химический факультет*

Предел обнаружения многих элементов методом ИВА можно значительно снизить, используя для определения электроды, модифицированные металлом (в частности золотом), способным образовывать электроактивные соединения (интерметаллиды, твердые растворы) с определяемым компонентом. Существует несколько способов формирования золотосодержащих электродов, из которых наиболее часто используется электролитическое осаждение золота на графитсодержащих подложках в различных режимах. Свойства таких электродных систем в значительной степени зависят от характеристик поверхности, на которую производится осаждение, а формируемые пленки обладают относительно малой устойчивостью.

Нами предложено проводить формирование электроактивных частиц металла в полимерной пленке, нанесенной на поверхность графитсодержащего электрода. В качестве полимерной матрицы использовали сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой, обладающий ионной электропроводностью, растворенный в смеси органических растворителей. Для введения металла в полимерную матрицу проводили предварительную экстракцию золота из золотохлорводородной кислоты бутилацетатом, полученный раствор использовали в качестве компонента смеси растворителей.

При ультрафиолетовом облучении пленки, полученной из раствора сополимера, наблюдали окрашивание, характерное для металлических частиц золота, а наличие наночастиц металла доказано при помощи УФ-спектроскопии. При одновременном электролизе и УФ-облучении происходит координация кластеров золота на границе графит–сополимер. Для повышения чувствительности было предложено вводить в качестве составной части растворителя полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). ПЭГ-400 способствует формированию пор в полимерной матрице, по которым осуществляется доставка определяемого вещества к электроактивным центрам. Полимерная пленка экранирует золотые центры и препятствует их разрушению в процессе анализа.

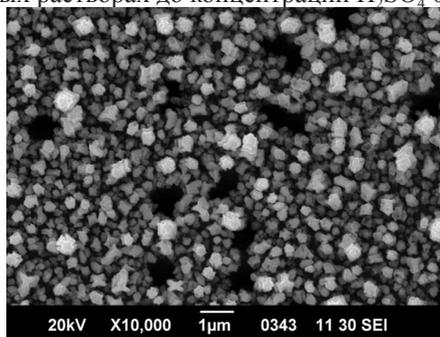
На данной электродной системе изучено электрохимическое поведение ртути. На фоне 0.1 М HCl **анодный пик ртути проявляется при потенциале +0.25 В. Аналитический сигнал линейно зависит от концентрации ртути в диапазоне 0.0001–0.005 мг/дм³.**

ВОЗМОЖНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ КОМПОЗИТАХ С TiN-ПРОВОДЯЩИМ ПОКРЫТИЕМ

*Н.М. Барышева, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков,
Н.А. Хлебников, М.Ю. Янченко*

ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

Помимо нейтрализации кислых рудничных вод представляется важным удаление из них экологически и технически значимых примесей — ионов **Cu, Zn, Fe, и некоторых других элементов**. Согласно литературным данным наиболее эффективно при электрохимическом выделении этих элементов сочетание режимов катодного восстановления и фильтрации. Электрод должен быть химически стойким, электропроводящим, обладать низким перенапряжением выделения металла и высоким — водорода, иметь большую площадь поверхности, пористость и малый вес. Таким требованиям отвечает нанокompозитный материал, разработанный на основе полиэтилентерефталатных трековых мембран и нанесенных покрытий из TiN [1]. В сообщении приводятся результаты исследования химической и электрохимической устойчивости этих материалов в водных растворах до концентрации H_2SO_4 0.1 моль/л.



РЭМ-изображение интерфейса Cu|TiN|трековая мембрана после осаждения меди из раствора 0.1 ммоль/л при pH-1.4. Светлые точки — Cu(met); темные точки — поры композитной мембраны.

Показано, что нанокompозитный пористый электрод электрохимически инертен в области от +1.0 В до –2 В (отн. нас. AgCl электрода), обладает высоким перенапряжением водорода в кислых средах (начинает выделяться при –1.1 В, pH = 1.9). В зависимости от pH потенциал полуволны Cu(II) изменяется от –0.11 В до –0.23 В, Zn(II) — от –0.9 В до –1.1 В. Потенциал полуволны анодного окисления меди +0.1 В. Выполнен микроскопический анализ начальных стадий осаждения зародышей

Cu(met)||TiN и найдено, что после 50 циклов с осаждением /растворением меди свойства поверхности электрода сохраняются. Показана перспективность применения нанокompозитных мембранных электродов с TiN-покрытием для циклического электрохимического выделения меди и цинка из кислых рудничных вод.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ №3923

Список литературы

1. Борисов С.В., Григоров И.Г., Кузнецов М.В., Поляков Е.В., и др. Патент на изобретение № 2361965С1, 20.07.2009 г., оп. Бюл.№20.

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ ДОБАВОК К ЭЛЕКТРОЛИТУ МЕДНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБНОВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ МЕДИ И ГРАФИТА

¹Б.Я. Брянский, ²К.В. Бащук

1. Государственный педагогический университет,
Омск, Набережная Тухачевского, 14

2. Государственный университет, Омск, проспект Мира, 55

В гальванотехнике для осаждения блестящих ровных медных покрытий применяется серноокислый электролит Cuprostar™ E. Он содержит, наряду с основными компонентами (сульфат меди, серная и соляная кислоты, хлорид натрия), так же и компоненты, представляющие собой смеси нескольких органических веществ — это блескообразователь Carrier (С), блескообразующая и выравнивающая добавки (Brightener (В) и Leveller (L)).

В настоящей работе проведён поиск электрохимических сигналов на С, В и L с использованием медного и импрегнированного графитового электродов, рабочие поверхности которых перед съёмкой сигнала обновлялись срезом их тонкого слоя непосредственно в электролите с помощью гексанитового резца [1, 2].

Показано, что концентрации С, В и L можно определить со средней относительной ошибкой, не превышающей 10 %, с помощью совокупности трёх сигналов:

- пикового тока восстановления ионов меди при -0.4 В (отн. х.с.э.) на дифференциальной катодной вольтамперной кривой медного электрода (постояннотоковый режим);
- бестокового потенциала графитового электрода после его обновления (оптимальное время релаксации потенциала τ равно 30 с);
- относительной величины пика при $+ (0.10-0.25)$ В на дифференциальной

ёмкостной кривой графитового электрода в десятикратно разбавленном электролите Suprostar™ E (переменноточковый режим с синусоидальной формой импульса).

Список литературы

1. Клетеник Ю.Б., Замятин А.П., Полякин Л.Ю., Бек Р.Ю. Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск: Наука, 1989. С.5–10.
2. Замятин А.П., Айдашкина О.А., Клетеник Ю.Б., Бек Р.Ю. Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск: Наука, 1989. С.11–17.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С АНТИДЕПРЕССИВНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМИ БИОСЕНСОРАМИ

Д.А. Волоцкая, Э.П. Медянцева, Л.М. Садриева, Г.К. Будников

Казанский (Приволжский) федеральный университет

420008, г. Казань, ул.Кремлевская, 18.

Для контроля качества фармацевтической промышленности, определения терапевтических доз в биологических жидкостях лекарственных препаратов, обладающих антидепрессивным действием предложены новые амперометрические биосенсоры на основе графитовых **screen-printed электродов: 1) модифицированных наноструктурированной берлинской лазурью и покрытых пленкой нафiona с иммобилизованной моноаминоксидазой (MAO) (митохондриальная MAO, выделена из печени крысы линии «Виста-100»); 2) и иммобилизованной цистеиндесульфгидразы (ЦДГ) (получена из гомогената проростков пшеницы).** Функционирование биосенсоров основано на процессах ингибирования иммобилизованных ферментов и реакциях электроокисления субстратов ферментов или продуктов ферментативной реакции. В качестве аналитического сигнала в первом случае использовали ток каталитического электровосстановления пероксида водорода при 0.0 В, во втором — ток электроокисления цистеина при 0.75 В.

Установлено, что определяемые соединения проявляют свойства ингибиторов ферментов в широком диапазоне концентраций. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией определяемого эффектора (субстрат — серотонин) наблюдается в интервалах концентраций для имипрамина (трициклический антидепрессант) 1×10^{-4} – 1×10^{-7} , гептрала (адеметионин — препарата назначаемого при токсическом поражении печени) 1×10^{-3} – 1×10^{-8} , феназепам

(транквилизатор, применяется при различных невротических состояниях) 1×10^{-6} – 1×10^{-8} , карбамазепина (противоэпилептический препарат) 1×10^{-3} – 1×10^{-7} , винпоцетина (препарат телектол, улучшающий мозговое кровообращение) 1×10^{-3} – 1×10^{-8} моль/л.

Впервые показана возможность определения лекарственных соединений с использованием системы иммобилизованная ЦДГ — цистеин. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией адеметионина наблюдается в области концентраций 1×10^{-5} – 1×10^{-8} моль/л. Показана возможность определения остаточных количеств антидепрессанта имипрамина и представителя класса противоэпилептических препаратов — карбамазепина в моче человека.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОФЕНОЛА И ТРИХЛОРФЕНОЛА НА ОРГАНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

М.А. Гаврилова, Г.Б. Слепченко, О.А. Мартынюк, Т.И. Щукина

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Определение органических веществ, таких как аминифенол и трихлорфенол важны при анализе вредных веществ в воздухе, питьевой воде. В объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК аминифенола составляет 0.01 мг/л и трихлорфенола 0.004 мг/л при 4 классе опасности.

Аминифенол и трихлорфенол, как правило, определяются высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), методом хромато-масс-спектроскопией (ХМС), а также термолинзовой спектроскопией, но электрохимические методы в последнее время занимают достойное место за счет ряда преимуществ.

В качестве подложки для приготовления модифицированного арилдиазонием рабочего электрода нами был выбран стеклоуглерод, который хорошо сочетается с модифицирующими добавками. Впервые были получены аналитические сигналы аминифенола и трихлорфенола на модифицированных СУЭ тозилатными солями арилдиазония методом инверсионной вольтамперометрии. Представлены градуировочные зависимости этих веществ на стеклоуглеродном и орвано-модифицированом

электродах с различными заместителями, из которых видно, что органомодифицированные электроды обладают более высокой чувствительностью по сравнению со стеклоуглеродным. Показано, что в широком диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость, что говорит о возможности использования данной методики при минимально определяемой концентрации, вплоть до $7 \cdot 10^{-5}$ мг/л, что значительно меньше ПДК этих веществ в различных водах. Выбран модификатор с заместителем —СООН, как лучший, изучено влияние химической адсорбции на аналитический сигнал.

Нами впервые изучено электрохимическое поведение и выбраны рабочие условия их определения. На основе проведенных исследований разработан алгоритм вольтамперометрической методики определения аминафенола и трихлорфенола в различных пробах экологических объектов методом инверсионной вольтамперометрии с улучшенными метрологическими показателями.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ПРИ СОЗДАНИИ СЕНСОРОВ И БИОСЕНСОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА

Т.М. Гиндуллина, Г.Б. Слепченко

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В настоящее время одной из областей применения наноматериалов становится создание сенсоров нового поколения, в том числе биохимических. Заметный прогресс в развитии бионаносенсоров на основе наноматериалов продемонстрирован обзором литературных источников за последние 5 лет. Просмотрено более 50 литературных источников, посвященных электрохимическому определению неорганических элементов (18) и органических веществ (33) с использованием сенсоров и биосенсоров на основе различных наноматериалов (углеродные нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки и др.) или наномодификаторов (наночастиц золота, платины, родия и др.). Отмечено, что для регистрации отклика чаще используются амперометрия и различные варианты вольтамперометрии. Показаны особенности определения ряда органических соединений (пироксикам, глюкоза и др.), биологических компонентов (артемизинин, холин, допамин, прогестерон и др.), экотоксикантов (фенолы и их производные, триазофос) с использованием электродов, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ).

Отмечены перспективы использования углеродных нанотрубок для создания биосенсоров (в качестве материала, либо модификатора электрода), связанные с высокой чувствительностью электронных характеристик УНТ к присутствию на поверхности молекул различного типа. Так, УНТ облегчают электрохимическое окисление гуанинового нуклеотида ДНК, что позволило создать нанодатчик для непосредственного определения ДНК. Электрод, модифицированный УНТ, использован для одновременного определения катехоламинов и их метаболитов при помощи капиллярного электрофореза в микрочипе с амперометрическим детектированием. Близость размеров нанотрубок к размерам биомолекул (таких как протеины или ДНК) позволяет получать функциональные наноструктурированные биограницы раздела (НБР) с синергическими свойствами и функциями и дает импульс развитию биоэлектрохимии — новой междисциплинарной области, которая объединяет биотехнологию с электрохимической наукой.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГИБРИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ *SALMONELLA TYPHIMURIUM* В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

¹Ю.А. Глазырина, ²А.Н. Козицина, ¹Х.З. Брайнина

- 1. Уральский государственный экономический университет, 620144 г. Екатеринбург, 8 Марта, 62*
- 2. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Создание простых и надежных методов определения болезнетворных бактерий важно для клинической медицины, пищевой промышленности, ветеринарии, контроля объектов окружающей среды.

Настоящая работа посвящена развитию новых подходов к разработке гибридного электрохимического метода иммуноанализа для диагностики сальмонеллеза. Предлагается использовать магнитные наночастицы Fe_3O_4 в качестве детектируемой сигналообразующей метки, магнитную сепарацию несвязанных наночастиц и магнитное концентрирование конъюгата наночастиц с микроорганизмами на специальном твердом субстрате.

Иммуноанализ проводили следующим образом: на первой стадии получали конъюгат путем совместной инкубации водной суспензии на-

ночастиц с микроорганизмами и последующей магнитной сепарацией несвязанных наночастиц, затем формировали иммунокомплекс между антителами против *Salmonella typhimurium*, иммобилизованными на поверхности подложки (толсто пленочный графитсодержащий электрод), и конъюгатом (патоген — наночастицы) в магнитном поле.

Количество микроорганизмов определяли по концентрации ионов Fe^{3+} , образовавшихся после растворения иммунокомплекса с наночастицами в смеси кислот. Полученная линейная зависимость величины логарифма dI/dE (аналитический сигнал) от логарифма концентрации бактерий указывает на возможность определения патогенных микроорганизмов, с использованием магнитных наночастиц в интервале концентраций 10^2 – 10^6 КОЕ/мл. Проведены сравнительные испытания метода в ФГУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора на реальных биологических объектах, заражённых *Salmonella typhimurium* штамм SL 7207. Отклонение результатов, полученных бактериологическим и разработанным методами, не превышает 6.67 %.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ, ТАНТАЛАТОВ И ВАНАДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.В. Гончаревич, А.Л. Подкорытов, С.А. Штин,
Е.В. Якимов, А.Р. Хусаенова, О.С. Токарева*

*ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М.
Горького»,*

620083 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Сложнооксидные фазы являются нетрадиционными электродноактивными веществами в ионометрии.

Соединения на основе поливалентных оксидов ниобия, тантала, ванадия испытаны в качестве основы мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) для количественного определения тяжелых металлов. Катионы свинца, кадмия, цинка, меди и никеля внедрены в сложнооксидную керамику за счет возможности изоморфного замещения катионов щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария).

В работе исследовано электрохимическое поведение индивидуальных соединений и твердых растворов на основе ниобатов, танталатов и ванадатов двухвалентных металлов различных структурных типов (перовскит, криолит, слоистый перовскит, пироклор, колумбит, тетрагональная вольфрамовая бронза и др.).

Показана принципиальная возможность использования новых ИСЭ с твердым контактом для потенциометрического определения тяжелых металлов. Получены удовлетворительные результаты испытаний мембран на основе пириониобата стронция, допированного ионами меди (II), цинка, кадмия и свинца.

Мембраны на основе ниобата никеля состава $Ni_4Nb_2O_9$ и твердых растворов на его основе также показали воспроизводимые приемлемые для ионометрии результаты апробации, особенно в методе потенциометрического титрования.

Штин С.А., Подкорытов А.Л., Якимов Е.В., Гончаревич А.В., Хусанова А.Р., Токарева О.С., Полуянова М.А. Сложные оксиды как материалы мембран ИСЭ для определения тяжелых металлов. //Тезисы докладов съезда аналитиков России «Аналитическая химия — новые методы и возможности», Москва, 2010. С. 335.

Подкорытов А.Л., Соколова Е.В., Колотыгин В.А. Свинецселективные электроды на основе сложнооксидных материалов. //Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 80–84.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2010–2013 годы (конкурс НК-595П).

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОДИД-ИОНОВ

¹*Т.Ю. Добрынина*, ¹*Н.А. Малахова*, ^{1,2}*Х.З. Брайнина*

1. Уральский государственный экономический университет,

620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62

2. Институт медицинских клеточных технологий,

620905, г. Екатеринбург, ул. Соболева, 25

Соединения йода играют важную роль в процессах обмена веществ в организме человека. Причиной ряда тяжелых заболеваний может служить не только недостаток, но и избыток йода в организме. В связи с этим важно контролировать содержание йода в водах, пищевых продуктах и биологических жидкостях. Определение йодид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии проводится, в основном, на токсичных ртутьсодержащих электродах, которые отличаются низкими пределами обнаружения и легкостью обновления рабочей поверхности. Разработка экологически безопасных и простых в использовании серебросодер-

жащих сенсоров с высокими метрологическими характеристиками для определения галогенид-ионов остается весьма актуальной.

В настоящей работе показана возможность использования для решения указанной задачи толстопленочных углеродсодержащих электродов (ТУЭ), модифицированных наночастицами серебра. Наночастицы серебра синтезировали путем химического восстановления водного раствора AgNO_3 цитратом натрия.

Наночастицы серебра наносили на поверхность различных проводящих подложек, коммерчески доступных углеродсодержащих паст или эпоксидно-графитовых композитов. На аналитические характеристики сенсора существенно влияют дисперсность наночастиц и их количество, природа углеродсодержащей подложки, условия электрохимического концентрирования и растворения йодида серебра (потенциал и продолжительность концентрирования, скорость развертки потенциала). Калибровочный график, полученный с использованием ТУЭ ($E_{\text{конц}} = 0.1 \text{ В}$; $T_{\text{конц}} = 90 \text{ с}$; $V_{\text{разв}} = 0.2 \text{ В/с}$) на фоне 0.1 М КНО_3 и 0.01 М раствора аскорбиновой кислоты в диапазоне концентраций 1×10^{-7} – $8 \times 10^{-7} \text{ М}$ I^- -ионов имеет линейный характер с коэффициентом корреляции 0.9985.

Авторы благодарят Правительство Свердловской области за поддержку работы в рамках программы «Приоритетные направления развития нанотехнологий в интересах инновационного развития Свердловской области на 2008–2010 годы».

ОЦЕНКА ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВРЕМЯ ОТКЛИКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГОЛЬНО- ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

А.С. Засухин, Л.К. Неудачина, Р.Р. Хузагалеев

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

Наряду с линейной электродной функцией и селективностью важным фактором, определяющим применение ионоселективных электродов, особенно в практическом анализе, является время отклика электрода на изменение концентрации определяемого компонента в растворе.

Целью настоящего исследования являлось определение времени отклика медь-селективных угольно-пастовых электродов (УПЭ), а также факторов, оказывающих влияние на данную характеристику. Объектами исследования выступали УПЭ, содержащие различное количество модификатора угольной пасты — пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана, на основе парафинового масла (ПМ), дибутилфталата (ДБФ) и трикрезилфосфата (ТКФ). Динамическое время отклика УПЭ определяли как промежуток времени с момента добавления аликвоты нитрата меди(II), увеличивающей концентрацию катиона в растворе примерно в 10 раз, до установления стабильного потенциала измерительной ячейки ± 1 мВ при активном перемешивании раствора. Концентрацию ионов меди(II) в растворе последовательно увеличивали в интервале от $1.0 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Измерения проводили на универсальном вольтметре Актаком АВМ-4307, подсоединенном к компьютеру.

На основании полученных данных можно выявить следующие закономерности. Время отклика УПЭ зависит от концентрации потенциалопределяющего иона: с увеличением концентрации ионов меди(II) в растворе время отклика уменьшается. Например, для УПЭ состава 10.0 %(модификатор):30.0 %(ПМ):60.0 %(графит) $t_{\text{откл}} = 66$ с при $C = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, а при $C = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ — $t_{\text{откл}} = 23$ с. Увеличение соотношения модификатор/графит в пасте УПЭ приводит к увеличению времени отклика при одинаковой концентрации ионов меди(II) в растворе. Так, для немодифицированного УПЭ при $C = 1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ $t_{\text{откл}} = 18$ с, а для УПЭ, содержащего 30.0 % модификатора, — 126 с. Также наблюдается повышение времени отклика УПЭ с увеличением полярности связующего пасту органического вещества, т. е. в ряду ПМ□ДБФ□ТКФ.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Госконтракт № П278 от 23.07.2009 г.

РТУТНО-КАЛОМЕЛЬНЫЙ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Иванов Ю.И.

Кемерово

Интересно проследить эволюцию ртутных электродов. Двадцатые годы прошлого века — ртутный капающий электрод весил не менее 5 кг, а ртутные капли по 6–8 мг. В пятидесятые — ртутную каплю подвеси-

ли на платиновый контакт, а чуть позже «размазали» по подложке из золота, серебра, меди. Последние пятьдесят лет наблюдается тенденция к уменьшению количества ртути в электрохимических сенсорах, где в качестве подложки используют графит, пирографит, стеклоуглерод, фуллерены, нанотрубки и другие подобные материалы.

В результате создания ртутно-каломельного стеклоуглеродного электрода (РКСЭ), появилась возможность исключить металлическую ртуть из числа реактивов, необходимых для выполнения измерений методом инверсионной вольтамперометрии.

РКСЭ представляет собой фторопластовый стержень диаметром 5/6 мм с запеченным в него цилиндром из стеклоуглерода Ø 2.0–2.2 мм, который прикреплен к токовыводу через специальный разъем. Рабочей частью является открытый стеклоуглеродный торец общей площадью 3–4 мм².

Для подготовки РКСЭ к работе необходимо нанести на стеклоуглеродный торец микропленку ртути электрохимическим способом из водного раствора Hg₂Cl₂.

РКСЭ можно применить во всех методиках ВА анализа, где в качестве рабочего электрода используют ртутный пленочный электрод (РПЭ). При этом в РКСЭ используется ртути в 30–50 раз меньше, чем в РПЭ.

РКСЭ имеет следующие преимущества перед РПЭ с серебряной подложкой:

- большой срок службы (сопоставим со сроком службы анализатора);
- более чем на порядок меньшее количество используемой ртути ≈ 2×10^{-4} г;
- отсутствие подтекания ртути и других краевых дефектов;
- стабильно работает в 2-х электродной системе, например, при совместном определении Zn, Cd, Pb и Cu в воде;
- устойчивость материала корпуса и подложки к УФ излучению, температуре и составу анализируемой среды;
- быстрое приведение электрода в рабочее состояние;
- расходуемая в процессе анализа микропленка утилизируется вместе с пробой, что препятствует контактам персонала с ртутью и загрязнению ею производственных помещений.

Измерения проводят при дифференциально–импульсной развертке потенциала по причине большой емкостной составляющей остаточного тока у большинства РКСЭ, что ограничивает применение этих электродов при линейной развертке потенциала.

В аналитической практике РКСЭ применяют совместно с методом стандартных добавок. Градуировочные графики не используют, поскольку с каждым анализом часть ртутной микропленки теряется. На

практике это означает, что в процессе работы чувствительность РКСЭ постепенно уменьшается. По этой причине микропенку периодически (после 7–10 анализов проб) восстанавливают.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РТУТНО-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

¹А.И. Каменев, ²А.М. Лебедев, ²А.А. Ищенко

- 1. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
- 2. Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

Для уменьшения влияния микронеоднородностей поверхности углеродного материала (графита, пирографита, стеклоуглерода, углеситалла) и взаимодействий компонентов в получаемых электрохимических концентратах используют модифицирование поверхности электрода микроколичествами ртути. Образующееся ртутное микрокапельное покрытие формируют либо непосредственно в процессе концентрирования определяемых компонентов (*in situ*) либо путем предварительного выделения (*ex situ*) в фоновом электролите. В аналитической практике чаще используется первый способ. Однако следует учитывать, что уже после нескольких циклов измерений, включающих стадии регенерации, концентрирования, успокоения и растворения концентрата, поведение сформированного покрытия отличается и в первом, и во втором случае. Представляло интерес изучить особенности модифицирования ртутью поверхности твердого углеситаллового электрода при формировании ртутно-графитового электрода (РГЭ).

Использовали вольтамперометрический комплекс Экотест ВА (фирма «Эконикс Эксперт, Москва») с соответствующим программным обеспечением. Применяли ячейку с неразделенными анодным и катодным пространствами: рабочий электрод — дисковый углеситалловый ($d = 0.2$ см), вспомогательный — платиновая проволока, хлоридсеребряный электрод сравнения, относительно которого измеряли все потенциалы. Скорости вращения рабочего электрода варьировали от 500 до 2000 об/мин. В качестве фоновых электролитов использовали: солянокислые растворы (0.1; 0.01; 0.005; 0.001; 0.0001 моль/л), 0.07 М растворы хлорида аммония (рН 3 и 8–9). Ртутное микрокапельное покрытие формировали в вышеуказанных фоновых электролитах предварительно (*ex situ*), **после чего в исследуемый раствор вводили 20–40 мкг/л кадмия (II) и 10 мкг/л свинца (II).**

Изучали влияние на аналитические сигналы (АС) кадмия (II) и свинца (II) параметров стадий вольтамперометрического эксперимента

(времени и потенциала стадии, скорости и условий модуляции развертки напряжения, состава и концентрации фона, концентрации деполяризатора и др.). Линейные градуировочные зависимости отвечали оптимальным условиям измерений. Устойчивые АС деполяризаторов, полученные при формировании РГЭ, были использованы при определении микропримесей в водах ($Sr \leq 0.2$).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА В АНАЛИЗЕ СТОЧНЫХ ВОД

¹*Н.А. Малахова*, ¹*Л.А. Пьянкова*, ¹*Н.Ю. Стожко*, ^{1,2}*Х.З. Брайнина*

*1. Уральский государственный экономический университет,
620219 г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62*

*2. Институт медицинских клеточных технологий,
620905 г. Екатеринбург, ул. Соболева, 25*

В последние годы в качестве модификаторов безртутных электрохимических сенсоров применяют наночастицы малотоксичных металлов. В литературе описаны электроды, модифицированные наночастицами висмута, предназначенные для определения ионов тяжелых металлов. Для их изготовления используют сложный технологический процесс получения наночастиц методом газофазной конденсации на дорогостоящем оборудовании. Нами был предложен несложный способ химического синтеза наночастиц висмута и разработан экологически безопасный толсто пленочный сенсор для одновременного определения цинка, кадмия и свинца.

Целью настоящего исследования является испытание разработанного вольтамперометрического сенсора на реальных объектах: сточных водах цинкового производства на входе в очистные сооружения. Основными контролируемыми компонентами сточных вод являются цинк и кадмий. Принимая во внимание то обстоятельство, что содержание ионов Zn (II) в пробе может превышать содержание Cd (II) в 100 и более раз, мы подобрали условия регистрации анодных вольтамперограмм, позволяющие избежать аддитивного наложения аналитических сигналов кадмия и цинка.

Наблюдается вполне удовлетворительная сходимость результатов анализа проб сточных вод на входе в очистные сооружения, полученных методом ИВ с использованием разработанных электродов и независимым методом ААС.

Список литературы

1. Lee G.-J., Lee H.-M., Rhee C.-K. // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. P. 2514;
2. Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю. // *Аналитическая химия — новые методы и возможности: Тез. докл. Съезда аналитиков России.* — Клязьма, 2010. — С. 233.

Авторы благодарят Правительство Свердловской области за поддержку работы в рамках программы «Приоритетные направления развития нанотехнологий в интересах инновационного развития Свердловской области на 2008–2010 годы»

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИМИ АКРИЛОВЫМИ ПОЛИМЕРАМИ В МЕТОДЕ ИВА

К. М. Минаев, В. В. Шелковников, К. Ю. Свиначенко

ТГУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, химический факультет

Главным препятствие к использованию полимерных систем в качестве электродного материала является получение полимерной пленки способной осуществлять быстрый ионный транспорт, по характеристикам близкий к жидким электролитам, используемым в качестве фона в методе ИВА. В нашей работе на примере акриловых сополимеров показано, что сформировать высокопористую пленку на поверхности электрода, обладающую достаточной проводимостью, можно путем коагуляции раствора полимера в водном фоновом электролите, являющимся жестким осадителем для данных типов сополимеров.

Основу полимерной композиции составляли сополимеры метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК). Данные системы имеют карбоксильные и сложноэфирные группы, обладающие сорбционной способностью и позволяющие удерживать модификатор в полимерной матрице. В качестве модификатора для исключения взаимного влияния соосаждаемых элементов и увеличения электропроводности полимерной пленки в раствор полимера вводили трифторацетат ртути (II) (ТФА Hg). Используя метод циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии изучен процесс восстановления ионов ртути на поверхности графитового электрода из полимерной пленки и в объеме раствора полиме-

ра при электролизе и УФ-облучении. Показано, что ионы ртути электрохимически восстанавливаются и образуют на границе раздела полимер–графит систему микроэлектродов, на которых происходит восстановление определяемых ионов металлов. Оптимальным растворителем для полимерной композиции является ДМФА, выступающий в роли пластификатора, замедляющего процесс коагуляции полимера в водном растворе.

Изучено влияние состава сополимера, вязкости, количества вводимого ТФАНг на электропроводность и устойчивость пленки в водном растворе, а также на величины анодных токов **Zn, Cd, Pb, Cu**. Оптимизированы условия регистрации аналитических сигналов данных элементов. Апробация электродной системы проведена на природных водах и растительных объектах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕНСОРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА

¹Д.А. Пьянкова, ^{1,2}Х.З. Брайнина, ¹Н.А. Малахова, ¹Н.Ю. Стожко

1. Уральский государственный экономический университет,
620219 г.Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62

2. Институт медицинских клеточных технологий,
620905 г.Екатеринбург, ул. Соболева, 25

В вольтамперометрии находят широкое применение электроды, модифицированные висмутом, которые постепенно вытесняют токсичные ртутьсодержащие электроды [1]. В основном висмутсодержащие электроды используют для определения концентрации ионов металлов. Практически не рассматривается возможность применения таких электродов для определения анионов.

В настоящей работе показана возможность использования толстопленочного графитового электрода, модифицированного наночастицами висмута (ТУЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$) для определения сульфид-ионов. Наночастицы висмута синтезировали химическим способом и использовали для приготовления [2] модифицирующей суспензии. Экспериментально подобрана оптимальная масса модификатора на поверхности электрода.

Сульфид-ионы концентрировали на поверхности электрода в виде малорастворимого осадка Bi_2S_3 при потенциале: -0.55 В. Аналитический сигнал-максимум тока, наблюдающийся в интервале потенциалов (-0.55) – (-1) В, регистрировали на катодной вольтамперограмме (рис. 1). Выбраны условия электрохимического концентрирования и определе-

ния сульфид-ионов: фоновый электролит, $E_{эл}$, $t_{эл}$. Калибровочный график имеет линейный характер, коэффициент корреляции равен 0.9830. Предел обнаружения сульфид-ионов при накоплении в течение 75 с составляет 5×10^{-7} М.

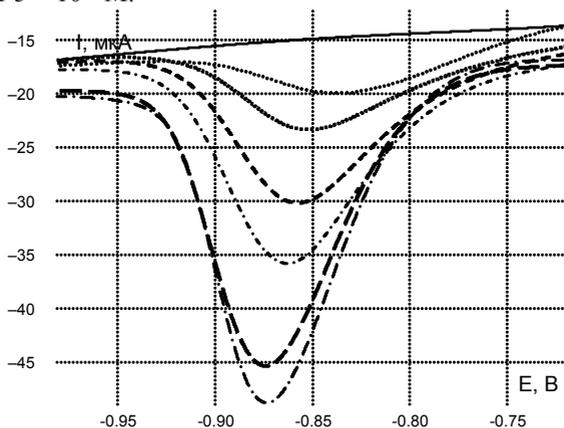


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы, зарегистрированные на фоне аммиачного буфера ($pH = 9.5$) с добавлением $(1-6) \times 10^{-6}$ М S^{2-} . Использовали ТУЭ/ $Bi_{нано}$, $E_{эл} = -0.55$ В, $t_{эл} = 75$ с

Список литературы

1. Wang J. // *Electroanalysis*. 2005. V. 17. P. 1341–1346
2. Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю. // *Аналитическая химия — новые методы и возможности: Тез. докл. Съезда аналитиков России.* — Клязьма, 2010. — с. 233.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ САЖЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

П.Д. Халфина, Н.В. Иванова, И.К. Ускова, Е.В. Колодникова
ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
650043 г. Кемерово, Красная, 6

Активное применение электродов из углеродных материалов обусловлено их высокой электрохимической устойчивостью, широкой рабочей областью потенциалов, а также простотой механического обновления поверхности электродов. Срезание верхнего слоя сажевого электрода позволяет восстанавливать его первоначальные характеристики,

что является его неоспоримым достоинством. В настоящей работе представлены результаты использования сажевого электрода в качестве индикаторного при исследованиях электрохимического поведения меди, ртути и аскорбиновой кислоты.

На фоне хлороводородной кислоты на сажевом электроде не регистрируются аналитические сигналы ионов меди и аскорбиновой кислоты (АК). Формирование аналитического сигнала ртути происходит со значительным запаздыванием и зависимости «ток–концентрация» не проходят через начало координат.

Многократное анодно-катодное циклирование электрода в фоновом электролите 0.1 М HCl в интервале потенциалов от -0.1 до 1.3 В отн. х.с.э. (“in situ”) позволяет получить аналитический сигнал АК в виде S-образной волны. Максимальный ток окисления аскорбиновой кислоты линейно зависит от концентрации в интервале от 7×10^{-6} до 4×10^{-4} моль/л АК. Применение такого способа модификации поверхности сажевого электрода для определения ионов меди позволило наблюдать аналитический сигнал в области 5×10^{-7} – 3×10^{-5} моль/л.

Проводилась модификация поверхности электрода путем электрохимической подготовки (ЭХ) с использованием внешнего источника тока в электролитах 0.1 М KOH + ацетон и 0.1 М KCl + ацетон. В этом случае подготовка приводит к значительному увеличению области линейности калибровочных зависимостей в катодном и инверсионном варианте и снижению эффекта «индукционного периода». Потенциалы пиков окисления ртути и восстановления ионов ртути практически не зависят от типа предварительной подготовки. Однако ЭХ подготовка влияет на вид вольтамперных кривых, а именно: возрастает наклон фоновой линии и появляется дополнительный катодный пик при $E = -0.16$ В после подготовки электрода в растворе KOH + ацетон и серия дополнительных пиков в диапазоне от 0.02 до 0.08 В после электрохимического окисления поверхности в растворе KCl + ацетон.

DEVELOPING RANDOM NETWORK THEORY FOR CARBON NANOTUBE MODIFIED ELECTRODE VOLTAMMETRY: INTRODUCTION AND APPLICATION TO ESTIMATING THE POTENTIAL DROP BETWEEN MWCNT-MWCNT CONTACTS

*Andrew F. Holloway, David A. Craven, Lei Xiao,
Javier del Campo and Gregory G. Wildgoose
University of East Anglia, United Kingdom*

A theoretical model of carbon nanotube (CNT)-modified electrodes is introduced to explain the observed increase in the effective electroactive area of such electrodes when formed by the casting of CNT films on top of an electrode of finite size. The model proposes that a fraction of the CNTs deposited form a conducting network that extends beyond the electrode area and onto the insulating surround. Critical parameters for this situation to occur are described. The random network of conducting CNTs is described by the size of the largest «connected component» and is considered in terms of the minimum number of CNT-CNT connections required to travel a given distance through the network. As such, this approach can be used to describe multilayers of CNTs, provided that the film extends in the radial direction as well as perpendicular to the electrode surface, and also CNTs in contact with more than one neighboring CNT within the mesh. The theoretical predictions were experimentally validated by performing a series of voltammetric experiments. These were conducted using electrodes modified with multiwalled-CNT (MWCNT) films produced by the casting method, so as to deliberately extend the MWCNT film beyond the electrode area. Thus, we determined the magnitude of the potential drop between the first MWCNT-MWCNT contacts to be 20–50 mV. Here we also describe the distribution of potentials throughout the CNT network.

СЕКЦИЯ IV.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ВАЖНЕЙШИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ,
ОРГАНИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
А ТАКЖЕ ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ
ПРИСУТСТВИИ

Н.В. Алексеева, Н.В. Иванова, П.Д. Халфина
Кемеровский государственный университет,
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

Основной проблемой синтеза дисперсных металлов является контроль чистоты получаемого продукта, в частности это касается примесей кобальта и никеля в металлической матрице. Так как эти металлы обладают сходными свойствами, существует незначительное количество прямых методов их раздельного определения при совместном присутствии. Существующие методики определения никеля и кобальта при совместном присутствии либо обладают недостаточной чувствительностью, либо позволяют определять только сумму элементов, либо соотношение концентраций кобальта и никеля должны быть близки друг к другу.

На кафедре аналитической химии КемГУ разработана методика определения кобальта и никеля при совместном присутствии методом инверсионной вольтамперометрии, предполагающая смену фонового электролита. Работа проводилась на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4, режим работы — двухэлектродный. В качестве индикаторного использовался графитовый электрод, электрод сравнения — хлоридсеребряный. Фоновые электролиты 1М аммиачный буферный раствор с добавкой ДМГ в соотношении (1:5) и боратный буферный раствор. Вольтамперные кривые регистрировались в следующем режиме: $E_{\text{нак}} = -1.50 \text{ В}$; $t_{\text{нак}} = 60 \text{ с}$; амплитуда развертки потенциала от -1.0 до 0.25 В ; скорость развертки потенциала 80 мВ/с . Предлагается следующий порядок определения:

В электролизер помещают боратный буферный раствор, затем добавляют исследуемый раствор, содержащий ионы кобальта и никеля, ре-

гистрируют вольтамперную кривую, пик на которой ($E = -0.46$ В) соответствует ионам никеля. Концентрацию никеля в смеси определяют методом добавок. Затем проводят смену фонового электролита. Исследуемый раствор, содержащий ионы кобальта и никеля, добавляют в 1М аммиачный буферный раствор с добавкой ДМГ в соотношении (1:5) регистрируют вольтамперную кривую, пик на которой ($E = -0.32$ В) принадлежит ионам кобальта. Методом добавок определяют концентрацию кобальта в смеси. По предложенной методике проведен анализ синтезированных наноматериалов. Относительная ошибка определения кобальта составляет от 1 % до 15 % в зависимости от содержания Ni; при определении никеля — от 10 % до 14 %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) МЕТОДОМ АНОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова, Э.А. Захарова

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Разработан способ определения Se(IV) методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием золотого углеродсодержащего электрод (ЗУЭ), изготовленного путем электрохимического нанесения золотой пленки на электропроводящую подложку, состоящую из смеси сажи и полиэтилена. Выбраны условия формирования поверхности ЗУЭ в виде нерегулярного ансамбля золотых микроэлектродов с размером отдельных кластеров не более 700 нм и оптимальные условия регистрации аналитического сигнала: фоновый раствор 0.003 М H_3Cit + 0.001 М KCl, потенциал электролиза минус (1.2–1.7) В; время электролиза 5–100 с; развертка потенциала от 0.5 до 1.0 В со скоростью 40 мВ/с. Минимальная определяемая концентрация Se(IV) составляет 0.0005 мг/л. Вместо лимонной могут быть также использованы серная, азотная, хлорная и муравьиная кислоты. Высокая чувствительность ЗУЭ может быть объяснена тем, что окислительно-восстановительные реакции селена кинетически быстрее и более обратимы на золотых ультрамикроэлектродных ансамблях, чем на золотых макроэлектродах. Выявлено, что на пик селена(IV) не оказывает влияние природа аниона неорганической кислоты, тогда как значение рН фонового электролита оказывает существенное влияние на форму остаточного тока и высоту пика селена. Изменением потенциала электролиза и концентрации фонового раствора, создаются оптимальные условия для протекания процесса восстановления Se (IV) по двум механизмам:

$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{SeO}_3 = 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$. При рН фонового раствора 3–4 и потенциале электролиза отрицательнее минус 0.8 В обе реакции протекают одновременно, что приводит к высокой чувствительности определения. Выявлено, что добавление в электрохимическую ячейку 0.0005–0.001 М КСl увеличивает ток пика селена более чем на 50 % (при этом происходит смещение как потенциала анодного пика селена (IV), так и потенциала растворения золота в катодную область), улучшает воспроизводимость анодного пика Se(IV), повышает робастность ЗУЭ, а также позволяет использовать в качестве фонового электролита муравьиную кислоту. Высокая чувствительность ЗУЭ, использование в качестве одного из компонентов фонового раствора хлоридов дает возможность использовать разработанную методику для прямого определения Se(IV) в пробах воды с содержанием хлоридов до 150 мг/л.

АДСОРБЦИОННАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ И АКТИВНОСТЬ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.Ф. Апрелькова, А.Л. Бисикало, С.А. Лапина, Д.Ф. Кушнарев
Иркутский государственный университет, г.Иркутск, ул.К.Маркса 1

Гуминовые вещества — природные высокомолекулярные гетероатомные органические соединения, реакционно способная часть обширного класса природных соединений, объединяемых названием гуминовые вещества (ГВ).

ГВ применяют для повышения урожайности и стимулирования роста сельскохозяйственных культур. В то же время реализуются товарные ГВ, проявляющие неоднозначные, ингибирующие рост растений свойства.

Широкий спектр физиологической активности ГВ обуславливает важность и актуальность исследования их биологически значимых свойств. Для оценки физиологической активности (ФА) ГВ применяют в основном долговременные и трудоемкие полевые испытания.

Установлено, что физиологическая активность ГВ зависит от их поверхностно-активных свойств. ГВ, являясь ПАВ, подавляют полярографические максимумы.

Нами рассмотрена возможность на основе адсорбционной полярографии выявить общность и различия ГВ, отличающихся по способности подавлять полярографический максимум первого рода на волне кислорода и как, следствие, оценить различное влияние их на урожайность растений. Изучено влияние различных органических веществ, моделирующие от-

дельные фрагменты ГВ на подавление кислородного максимума на графитовом, платиновом, стеклоуглеродном и ртутном капельном электродах.

Предложен параметр для количественной оценки ФА ГВ — концентрация ГВ, необходимая для подавления максимума 1-го рода на волне кислорода на 50 % (Δ^{50} , мкг/мл). В качестве фоновой электролита использовали 0.01 М КСl.

Исследованы товарные препараты, а также ГВ, выделенные из бурых окисленных углей месторождений Иркутской, Амурской области, Бурятии, имеющие различную ФА, оцененную в полевых и лабораторных условиях.

Результаты, полученные методом адсорбционной полярографии, согласуются с результатами оценки физиологической активности методами биологического тестирования ($r = 0.90$).

Разрабатываемый подход перспективен для предварительного отбора ГВ, с заранее заданными свойствами без проведения трудоемких лабораторных и полевых испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНАТ-ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

¹А.Б. Башов, ²С.А. Башова, ³А.К. Башова

1. *Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского*
2. *Центр кассовых операций и хранения ценностей (филиал) ГУ Национальный банк РК*
3. *Казахский Национальный университет им. аль-фараби*

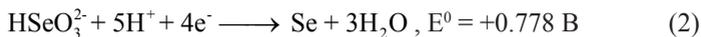
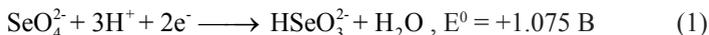
Известно, что кислородсодержащие анионы р-элементов V и VI групп, в которых элемент находится в высшей степени окисления, на электродах катодно не восстанавливаются, в этой связи их можно считать «трудновосстанавливаемыми» анионами. К таким анионам относятся фосфат-, арсенат-, сульфат-, теллулат-, селенат-ионы [1]. Электрохимическая инертность данных анионов объясняется тем, что они имеют форму тетраэдра, в котором центральный атом (например, селен) равномерно экранирован атомами кислорода, т. е. создается отрицательное поле. Можно предположить, что сложность восстановления вышеуказанных анионов связана с электростатическим отталкиванием отрицательно заряженных частиц от поверхности катода, т. е. практически трудно осуществить реакции окисления-восстановления на электродах с участием селенат- и других вышеназванных ионов и, как следствие,

нет электрохимических способов количественного определения их из водных растворов.

Существующий способ определения селена (VI) включает кипячение в 0.4 М растворе соляной кислоты [2] с последующим применением йодометрического титрования. При кипячении происходят количественные потери селена за счет его улетучивания или неполного восстановления. Также известны и другие способы определения селена (VI) восстановлением его до элементного состояния сильными восстановителями при кипячении. Выделившийся элементный селен высушивают и взвешивают. На сушку селена уходит много времени. Перед высушиванием селен необходимо промыть соляной кислотой, водой, затем этанолом или эфиром и сушить 3–4 ч при температуре 30–40 °С и 2 ч при 120 °С [3]. При выпадении мелкодисперсного, красного аморфного селена его к тому же количественно трудно отделить от раствора, необходимо фильтровать только через фильтр Гуча.

Системное изучение электрохимического поведения селена и его кислородсодержащих соединений позволило нам найти несколько иные подходы к анализу селенсодержащих растворов.

Если исходить из величин стандартных потенциалов реакции с участием селенат-ионов:



то протекание этих электродных процессов термодинамически вполне возможно.

Нами установлено, что при помощи окислительно-восстановительной системы Ti(IV)–Ti(III) селенат-ион катодно восстанавливается до элементного состояния при комнатной температуре, на основании проведенных исследований разработаны способы извлечения элементного селена из кислых селенатных растворов [4, 5].

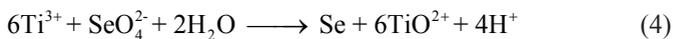
Мы воспользовались тем, что титан в степени окисления «плюс» 3 является сильным восстановителем, т. е. мы проводили электролиз соли титана, при этом в растворе образовывались ионы титана в степени окисления «плюс» 3, они взаимодействовали с селенат-ионами, легко их восстанавливали до элементного состояния. На основании данных исследований нами разработана методика определения селенат-ионов путем кулонометрического титрования. Теоретические основы кулонометрического анализа, как современного, быстроразвивающегося и перспективного метода и обзор имеющихся методик определения по ука-

занному способу приведены в монографиях Зозули Я.П. [6] и Агасяна П.К. [7].

Для проведения кулонометрического титрования с индикацией конечной точки титрования двумя индикаторными электродами составили установку из двух независимых электрических цепей. Анодное и катодное пространства были разделены биполярной мембраной (МБ-2 и МБ-1), электролит перемешивали. В электролит опускались два платиновых индикаторных электрода. Изменение тока в цепи индикаторных электродов фиксировалось амперметром типа М-254 при наложении напряжения на них 50–80 мВ.

Анализ проводили в 1.0–1.7 М растворах серной кислоты, так как при такой концентрации кислоты практически исключается гидролиз титана (IV). Перед опытом из раствора удаляли растворенный кислород продуванием очищенным аргоном в течение 30 мин. В качестве соли титана применяли трижды перекристаллизованный сульфат титанила и аммония. Стандартные растворы селенат-ионов, применявшиеся при разработке методики, готовились из безводного кристаллического селената натрия марки «ч.д.а.». Электролиз проводили при концентрации Ti(IV) 0.04–0.08 моль/л и силе тока в электрохимической цепи 0.01–0.05 мА. При силе тока в цепи выше 0.03 мА наблюдается одновременное выделение водорода на катоде, что отрицательно сказывается на результатах анализа.

Сущность методики заключается в том, что титан (IV) восстанавливается на катоде, и образовавшийся титан (III) взаимодействует с селенат-ионами, восстанавливая его до элементного состояния по реакции:



Протекание реакции становится возможным благодаря тому, что величина стандартных потенциалов окислительно-восстановительной системы Ti(IV)–Ti(III) составляет «плюс» 0.043В, системы Se (VI)–Se⁰ — «плюс» 0.877 В. Разность величин потенциалов составляет $\Delta E = 0.834\text{В}$. При этом константа равновесия (K_1) реакции (4) составляет 9.15×10^{78} . Это свидетельствует о том, что реакция восстановления селенат-ионов до селена протекает в данных условиях полностью.

Во время протекания реакции восстановления селенат-ионов генерированным титаном (III) ток в цепи индикаторных электродов остается постоянным и близким к нулю, а в момент полного восстановления селенат-ионов ток в цепи начинает возрастать, что обусловлено появлением избыточного количества титана (III) в объеме раствора. Опыты проводили следующим образом: раствор кислоты, содержащий селенат-ион и титан (IV) продували аргоном, а затем через него пропускали ток

и через каждую минуту измеряли силу тока в цепи индикаторных электродов. Отсчет времени производили секундомером. По закону Фарадея рассчитывали количество селена, вступившего в реакцию с титаном:

$$m(\text{Se}), \text{ г} = Iq\tau,$$

где I — ток в цепи, А;

q — электрохимический эквивалент селена, г/(А ч).

$$q(\text{Se}) = \frac{M(\text{Se})}{F \cdot n} = \frac{78.9}{26.8 \cdot 6} = 0.49 \text{ г/(А ч)},$$

где τ — время скачка тока, ч.

После опыта строили зависимость I - τ и по переломам на этой кривой находили время, за которое селенат-ион полностью прореагировал с титаном (III).

Как видно из таблицы 1, одним из основных условий определения селена (VI) является правильный выбор оптимальной силы тока в цепи рабочих электродов. В наших условиях оптимальными величинами тока являются 0.01 и 0.02 А. Относительная ошибка анализа не превышает 1 %.

Разработанная методика кулонометрического определения селена (VI) обладает существенными преимуществами по сравнению с известными методиками.

Экспериментальные данные по определению селенат-ионов приведены в таблице.

Таблица. Результаты кулоноамперметрического определения селенат-ионов в электролите состава: 1.05M H₂SO₄, 0.06 M Ti(IV)

Содержание селенат-ионов в исходном растворе, моль	Сила тока, I, А	Обнаружено, 10 ⁻⁵ моль	Среднее значение, 10 ⁻⁵ моль	Ошибка определения																					
				абс., моль	отн., %																				
6.9	0.01	6.9	7.0	0.01	0.14																				
		7.1				6.9	0.02	7.2	6.84	0.06	0.86	6.8	6.5	7.0	6.9	0.005	6.3	6.10	0.80	11.59	5.8	6.2	6.9	0.05	8.8
6.9	0.02	7.2	6.84	0.06	0.86																				
		6.8																							
		6.5																							
		7.0																							
6.9	0.005	6.3	6.10	0.80	11.59																				
		5.8																							
		6.2																							
6.9	0.05	8.8	8.23	1.33	19.27																				
		8.1																							
		7.8																							

Таким образом, впервые нами разработана методика кулоноамперометрического определения селенат-ионов, которая может с успехом заменить существующие способы их анализа.

Список литературы

1. Hojer G., Meza-Hojer S., Hernander de Pedrero G., ACNDO Studi of the elektronic structure of oxyanions XO_3^- with X = Si, P, Cl, Ge, As, Se and Br. — Chemical Physics Letters, 1976. — V.37. — № 2. — pp. 301 — 306.
2. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. — М.: Наука, 1971.— 252 с.
3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Е., Брайт Г.А. Гофмен Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Химия, 1966 . — 1111 с.
4. Башов А.Б., Кожиков Б.Е., Башова А.К. и др. Электрохимическое восстановление «трудновосстанавливающихся анионов» // 37 the ISE / — Vilnius, USSR. — 1986. — P. 28 .
5. Башова А.К., Кожиков Б.Е., Башов А.Б., Букетов Е.А. //А.с. № 1072491 (СССР). Способ получения металлического селена. — Не подлежит опубликованию в открытой печати.
6. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ . — 2-е изд., перераб. и доп., — Л.: Химия. — 1968. — 160 с.
7. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. — М.: Химия. — 1984. — 168 с.

ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДНЫХ ИОНОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Н.М. Барбин

Ури ГПС МЧС России, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 22

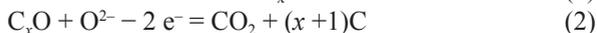
Для электрохимического получения и рафинирования цветных и редких металлов используют хлоридные расплавы. Оксидный ион является одной из распространенных примесей в хлоридном расплаве

Предложен метод вольтамперометрического определения оксидного иона в хлоридном расплаве на стеклоуглеродном электроде. Разряд оксидных ионов проявляется в появлении пика на хроновольтамперограмме. При обращении направления потенциала ток сохраняет свое прежнее анодное направление. Это указывает на существенную необратимость анодного процесса.

Плотность тока пика изменяется линейно в зависимости от квадратного корня скорости развертки потенциала. Плотность тока пика увеличивается при возрастании концентрации оксида.

Потенциал пика смещается в анодную сторону при увеличении скорости развертки. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости поляризации линейна. Наклон $dE_p/d \lg V$ не зависит от концентрации. Увеличение температуры ведет к возрастанию плотности тока пика.

Анодный процесс, соответствующий пику, можно представить состоящим из последовательно протекающих стадий:



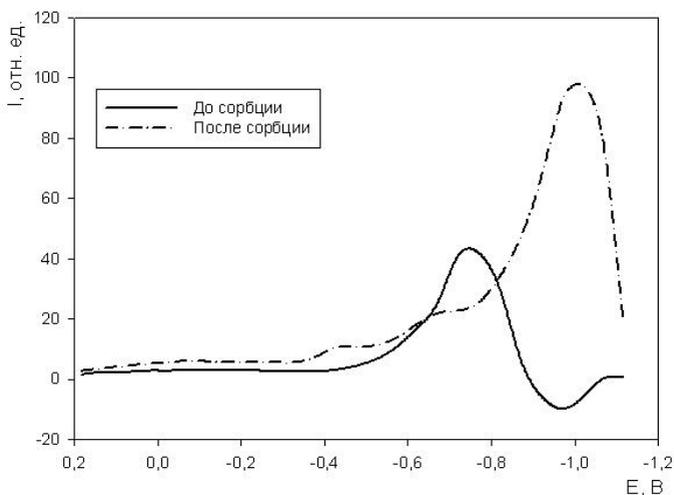
Первая реакция соответствует процессу электрохимической адсорбции. Вторая реакция контролируется скоростью переноса заряда. Были определены параметры реакции электрохимической адсорбции, переноса заряда, коэффициенты диффузии оксидного иона в исследуемом расплаве. Концентрация оксидных ионов для температурного интервала 973–1073 К была представлена как функция тока пика. Полученное уравнение позволяет определять содержание оксидного иона в хлоридном расплаве. Наиболее удобно применять скорость развертки потенциала 1 В/с, так как при этой скорости мал износ стеклоуглеродного анода, служащего в качестве датчика. Для определения концентрации оксидных ионов используются серийно выпускаемые приборы: потенциостат ПИ-50, с программатором ПР-8 осциллограф С8-13.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ Cr(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОРАЗМЕРНЫМ МАГНЕТИТОМ

Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, О.Д. Линников, И.В. Родина
ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

Недавние исследования показали, что наноразмерный магнетит (Fe_3O_4) является высокоэффективным сорбентом для удаления Cr(VI) из загрязнённых природных и сточных вод. При этом процесс сорбции носит необратимый и хемосорбционный характер. В данной работе методом вольтамперометрии с угольно-пастовым электроактивным электродом были изучены нанопорошки магнетита до и после сорбции на них Cr(VI). Исследования проводили с использованием трехэлектрод-

ной схемы на полярографе ПУ-1 (электроды сравнения и противоэлектрод — нас. ХЛС). Фон-электролит — 0.05М раствор сульфата натрия. Все изученные образцы магнетита до сорбции на них **Cr(VI)** электроактивны, на вольтамперограммах наблюдается пик восстановления в области потенциалов от -0.7 до -0.85 В, который отвечает восстановлению Fe^{2+} до Fe^0 . После сорбции **Cr(VI)** магнетитом вид вольтамперометрической кривой изменяется, в частности, на ней появляется дополнительный пик при -1.0 В, что соответствует переходу Cr^{3+} в Cr^{2+} , а интенсивность пика при -0.7 В уменьшается. Высота пика при -1.0 В пропорциональна количеству поглощенного из раствора **Cr(VI)**. Таким образом, при взаимодействии находящегося в растворе **Cr(VI)** с осадком магнетита протекает окислительно-восстановительная реакция, при которой происходит окисление **Fe(II)** до **Fe(III)** в магнетите, и восстановление находящегося в растворе **Cr(VI)** до **Cr(III)** на поверхности магнетита. При этом **Cr(III)** осаждается на поверхности магнетита, возможно с образованием смешанного феррита. Типичная вольтамперометрическая кривая приведена ниже.



Список литературы

1. Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г., Ермаков А.Е., Медведева И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Щёголева Н.Н., Платонов В.В., Осипов В.В. // Межвуз. сб. научн. трудов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. — Вып. 1. — С. 74–79.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ХИМИЧЕСКИХ ОТХОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т. Н. Волгина

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Из существующих на сегодняшний день физико-химических методов контроля свинца на уровне ПДК в различных объектах наиболее оптимальным является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), который не имеет в ряде случаев реальной конкуренции в определении следовых количеств металла. Однако, универсальной методики, которая могла бы быть применена для анализа любых объектов, не существует. Влияние различных факторов (присутствие органических соединений или других металлов, рН пробы), которые необходимо учитывать, часто требует особого подхода к разработке конкретной методики.

Целью данной работы было установить ИВ условия определения свинца, переходящего в раствор и выпадающего в осадок при проведении процесса обезвреживания некондиционных и запрещенных к применению металлосодержащих пестицидов (МСП) окислительной системой, образующейся на свинцовых электродах при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

Для устранения мешающего влияния примесей, анализируемые пробы предварительно подвергали ультрафиолетовому облучению (УФО). В результате действия УФО в присутствии H_2O_2 происходит глубокое окисление органических компонентов входящих в состав МСП (действующее вещество, красители, поверхностно-активные вещества), что значительно облегчает процесс количественного определения свинца. Нами установлено время полной фотодеструкции МСП и подобраны условия ИВ определения Pb^{2+} на ртутно-пленочном электроде (табл. 1).

Таблица 1. Условия определения свинца

Параметр	Величина	Параметр	Величина
Длительность УФО	30 мин	Объем фонового раствора	12 мл
Фоновый электролит	КОН (0.05 н)	Объем анализируемой пробы	0.5 мл
Потенциал анодного пика свинца	-0.56 В	Время накопления	3 мин

Полученные результаты показывают возможность определения суммарного содержания свинца в химических отходах разного состава.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ (III, IV) В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Г.В. Волкова, Н.В. Щеглова

Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, проспект Свободный, 79 Химическое отделение химико-металлургического факультета Института цветных металлов и материаловедения

Определение микроколичеств родия и иридия в продуктах аффинажного производства труднорешаемая задача. Настоящая работа посвящена исследованию возможности прямого вольтамперометрического определения родия и иридия из растворов их хлоридных и нитритных комплексов.

Подобраны оптимальные параметры вольтамперометрического исследования определяемых элементов с двумя типами индикаторных электродов (ртутно-пленочного и углерод содержащего) в различных средах с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4.

Установлены время накопления металлов (80–120 секунд) и величины потенциалов накопления, при которых наблюдается полное соответствие введенного и найденного количества элементов (для родия –0.600 В, для иридия –0.700 В), подобраны природа и состав фоновых электролитов, в частности, муравьиная и хлороводородная кислоты. Экспериментально установлены диапазоны определяемых концентраций. Чувствительность определения обоих элементов 0.005 мг/л. Диапазон определения Ir(III,IV) (0.005–2.100 мг/л) несопоставимо шире, чем для Rh(III) (0.005–1.000 мг/л).

Существенное различие потенциалов полуволн для хлоридных комплексов родия (0.57 В) и иридия (0.78 В) позволяет определять эти элементы при совместном присутствии без ущерба точности определения в вышеуказанных диапазонах концентраций: ошибка не превышает 10 %.

Аналогичная картина наблюдается для исследованных металлов в нитритной среде. Исследовано влияние присутствия в анализируемых растворах часто им сопутствующих Ag(I), Ni(II), Co(II) в природных и промышленных образцах в концентрациях, многократно превышающих содержание определяемых элементов. Разработанные методики определения исследуемых металлов опробованы на модельных и производственных растворах в пробах руд благородных и цветных металлов Таежного месторождения Приморского края.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Э.М. Габдурахманова, Т.С. Глызина, Э.В. Горчаков,
З.С. Михайлова, Н.А. Колтакова

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Экономика России ориентирована на максимально рациональное использование природных ресурсов. Существующие методики контроля по учету на количественное содержание компонентов в минеральном сырье не соответствуют предъявляемым требованиям. Начиная с конца XX века, в рудной геологии все более прослеживается тенденция к изучению, систематизации и дальнейшего комплексного освоения известных и новых типов рудных и нерудных месторождений. В прошлом, недостаточное развитие новых технологий изучения и промышленного освоения минеральных ресурсов, не позволяло более полно использовать полезные ископаемые. Известно, что решение экологической задачи использования, охраны и учета различных компонентов природного минерального сырья зависит от уровня аналитического контроля.

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности сегодня является тенденция ко все более широкому вовлечению в промышленное использование месторождений с более бедными и сложными по составу рудами. Это, прежде всего бедные, тонковкрапленные, мышьяковистые и углистые руды, руды мелких месторождений, лежалые хвосты обогатительных серебро- и золотоизвлекательных фабрик, угли различного состава. Руды комплексных месторождений, являющиеся ценным полиметаллическим сырьем, сложены минералами золота с примесями минералов палладия и представлены самородным золотом, чистым металлическим палладием встречающемся в виде отдельных зерен и в платиновых рудах, а также в виде сплава с золотом и с серебром или с обоими металлами в рудах богатых серебросодержащими минералами.

Выявление новых источников сырья и надежность подсчета запаса металлов платиновой группы, цветных и редких металлов находится в прямой зависимости от степени чувствительности и точности аналитических методов. При выборе метода анализа необходимо учитывать ряд особенностей: кларковые содержания этих металлов в горных породах находятся в пределах 1×10^{-8} – 1×10^{-6} %, они очень неравномерно распределены в анализируемой пробе. Помимо этого, определению этих металлов мешают многие элементы пробы, поэтому необходимо выделять эти элементы из сложных по составу растворов. При использова-

нии метода контроля сложных по составу природных объектов необходимо принимать во внимание:

- избирательность метода;
- экспрессность;
- трудоемкость;
- применение ЭВМ и возможность автоматизации;
- стоимость анализа.

Перспективным методом определения микро- и макроколичеств платиновых металлов в минеральных рудах и рудных концентратах являются электрохимические методы анализа. Таким требованиям удовлетворяют методы: вольтамперометрии (ВА) и инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Метод ИВ состоит из двух стадий: 1) концентрирование элемента из сравнительно большого объема на поверхности электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале; 2) электрохимическое растворение концентрата и фиксирование с помощью ЭВМ изменение какой-либо электрохимической характеристики. В литературе практически отсутствуют данные по возможности определения платиновых, цветных и редких металлов. Этот метод, благодаря своей высокой чувствительности и дешевой аппаратуре для проведения определений, в последние годы нашел применение при поиске и разведке полезных ископаемых.

На базе инновационного научно-образовательного центра «Золото-платина» при ТПУ разработаны электрохимические методики контроля благородных металлов (золото, платина, палладий, родий, иридий, осмий); цветных и редких металлов (рений, висмут) в различных по составу рудах золото-черносланцевых месторождений Восточного Казахстана, в горных породах Якутии, в пробах Каратавского месторождения Красноярского края, в породах золото-платиноидного месторождения горносланцевых формациях Кузнецкого Алатау, в силикатных магматических породах медно-мolibденового месторождений г. Новосибирска, в рудах и метасоматитах Новопесчаного золоторудного месторождения Воронцовского рудного поля (Урал), в сереборудных месторождений Сибирского региона и др.

Аналитический контроль ведется на современном электрохимическом оборудовании с использованием ЭВМ: анализаторах ТА-2 и ТА-4 («ТомьАналит», г. Томск), СТА («ЮМХ», г. Томск) на современных электродах типа ГЭ (графитовые импрегнированные электроды), СУ (стеклоуглеродные электроды), РПЭ (ртутно-пленочные электроды), СА (сажевые электроды), в качестве электродов сравнения используются ХСЭ (хлорид серебряные электроды).

В связи со сложностью состава рудной матрицы методом ИВ требуется предварительное кислотное выщелачивание анализируемых объектов растворами 37 % HCl, 68 % HNO₃. Для выделения палладия из растворов применяют экстракцию диметилглиоксиматного комплекса палладия хлороформом. Для выделения золота (III) используют экстракцию хлоридного комплекса диэтиловым эфиром. Определение платины в пробах проводят после осаждения матрицы пробы методом броматного гидролиза. Осмий выделяют из анализируемой пробы путем дистилляции тетроксида осмия.

Разрабатываются подходы, позволяющие исключить взаимное влияние компонентов пробы на стадии электроконцентрирования, а также использовать метод ИВ в целях повышения чувствительности при определении некоторых элементов (модифицированные электроды). Большое внимание уделяется косвенному определению элемента в присутствии второго элемента, а также изучению фазового состава образующихся при электроконцентрировании электролитических осадков. Вопросы фазового состава электролитических осадков, при совместном электроосаждении двух или нескольких элементов в пробе, являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов [1–3].

Проблема определения микроколичеств платиновых и цветных металлов в рудах была, есть и будет актуальной задачей еще долгое время. Тем более что очень часто в распоряжении имеется только очень бедное на содержание определяемого металла сырье.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВИЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010г.)» №2.1.1/1008.

Список литературы

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1982. с. 298
2. Нейман Е.Я. // Журнал аналитической химии. 1974. Т. 29. № 1. С. 438.
3. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. // Журнал аналитической химии. 1971. Т. 26. № 6. С. 1217.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОФЕНОЛА И ТРИХЛОРФЕНОЛА НА ОРГАНО- МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

М.А. Гаврилова, Г.Б. Слепченко, О.А. Мартынюк

Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Определение органических веществ, таких как аминофенол и трихлорфенол важны при анализе вредных веществ в воздухе, питьевой воде. В объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования ПДК аминофенола составляет 0.01 мг/л и трихлорфенола 0.004 мг/л при 4 классе опасности.

Аминофенол и трихлорфенол, как правило, определяются высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), методом хромато-масс-спектроскопией (ХМС), а также термолинзовой спектроскопией, но электрохимические методы в последнее время занимают достойное место за счет ряда преимуществ.

В качестве подложки для приготовления модифицированного арильдиазонием рабочего электрода нами был выбран стеклоуглеродный электрод (СУЭ), поскольку он представляет собой структуру с тесным переплетением углеродных лент и хорошо сочетается с модифицирующими добавками. Нами были получены поверхностно модифицированные СУЭ путём выдерживания стеклоуглерода в водных растворах диазониевых солей $RC_6H_4N_2^+TsO^-$ ($R = COOH, NH_2, NO_2$). Впервые были получены аналитические сигналы аминофенола и трихлорфенола на модифицированных СУЭ тозилатными солями арильдиазония методом инверсионной вольтамперометрии. Представлены градуировочные зависимости этих веществ на стеклоуглеродном и органо-модифицированном электродах с различными заместителями, из которых видно, что органо-модифицированные электроды обладают более высокой чувствительностью по сравнению со стеклоуглеродным. Показано, что в широком диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость, что говорит о возможности использования данной методики при минимально определяемой концентрации, вплоть до 7×10^{-5} мг/л, что значительно меньше ПДК этих веществ в различных водах. Выбран модификатор с заместителем —COOH, как лучший, изучено влияние химической адсорбции на аналитический сигнал.

Нами впервые изучено электрохимическое поведение и выбраны рабочие условия их выполнения. На основе проведенных исследований разработан алгоритм вольтамперометрической методики определения аминофенола и трихлорфенола в различных водах с улучшенными метрологическими показателями.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ АНАЛИЗА

¹*Е.Л. Герасимова*, ¹*Д.П. Варзакова*, ¹*А.В. Rogozникова*,
²*А.В. Иванова*, ¹*Х.З. Брайнина*

1. *Уральский государственный экономический университет, 620144, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62*
2. *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*

Возникновение и развитие заболеваний сопровождается активацией свободнорадикальных процессов в организме. Для коррекции состояния антиоксидантной системы необходима оценка антиоксидантной активности биологических сред. Описан [1, 2] потенциометрический метод определения антиоксидантной активности (АОА), основанный на использовании медиаторной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ и сдвига электродного потенциала, наблюдающегося при введении исследуемого образца в раствор. Разработаны алгоритмы определения антиоксидантной активности крови и ее фракций, семенной и фолликулярной жидкостей. Нами предлагается потенциометрический метод определения АОА с использованием реакции радикальной инициации, заключающийся во взаимодействии изучаемого образца с генерируемыми пероксидными радикалами. Наблюдается высокая степень корреляции результатов, получаемых потенциометрическим методом с использованием радикальной реакции и без нее.

Предложен подход, основанный на использовании в качестве аналитического сигнала тока окисления $K_4[Fe(CN)_6]$ — продукта восстановления $K_3[Fe(CN)_6]$. Использовали платиновый screen-printed электрод и электрод на основе наночастиц платины.

Предложен метод определения интегральной антиоксидантной активности жирорастворимых антиоксидантов в пищевых и косметических продуктах путем создания двухфазных систем. При анализе растворов индивидуальных жирорастворимых антиоксидантов, сливочных и растительных масел для стабилизации эмульсии использовали додецилсульфат натрия (SDS) в качестве ПАВ. При анализе косметических кремов эмульсию получали прямым диспергированием материала в фосфатном буферном растворе.

Список литературы

1. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. // Talanta. 2007. V.71. №1. 13–18.
2. Brainina Kh.Z., Alyoshina L.V., Gerasimova E.L., Kazakov Ya.E., Ivanova A.V., Beykin Ya.B., Belyaeva S.V., Usatova T.I., Khodos M.Ya. // Electroanalysis. 2009. V.21. №3–5. 618–624.

ОСОБЕННОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНОВ В ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТАХ

¹*В.И. Дерябина*, ¹*Г.Б. Слепченко*, ²*Т.В. Лычева*, ¹*О.С. Жаркова*

1. *Томский политехнический университет, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, 30*

2. *Сибирский научно-исследовательский институт
сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии*

Использование кормовых добавок имеет огромное значение в составлении рациона для кормления животных. На базе Сибирского НИИ сельского хозяйства и торфа СО Россельхозакадемии разработаны из торфа ряд гуминовых препаратов, которые широко используются в виде кормовых добавок или удобрений. В настоящее время проводится исследование обогащенной йодом (в виде йодида калия) кормовой добавки «Гумитон».

Предложено использовать метод вольтамперометрии для определения йодид-ионов в обогащенных йодидом калия гуминовых препаратах. Все электрохимические измерения проведены на вольтамперометрическом комплексе СТА (г. Томск) в соответствии с ГОСТ 52689–2006 [1].

Разработан алгоритм пробоподготовки, который заключается в однократном щелочном окислительном плавлении с последующей нейтрализацией раствора (до pH 2–3). В процессе пробоподготовки исключен этап восстановления окисленных форм йода до йодида, что значительно сокращает время проведения анализа данного объекта.

Найденное в кормовой добавке «Гумитон» содержание йодид-ионов подтверждено методом введено–найдено, удвоением и разбавлением навески. Нижняя граница определяемой массовой концентрации составляет 0.03 мг/кг с относительной погрешностью не более 18 %.

Предложенный алгоритм пробоподготовки можно применить к другим, обогащенным йодидом калия, гуминовым препаратам для определения йодид — ионов методом вольтамперометрии.

Список литературы

1. ГОСТ Р 52689–2006. Продукты пищевые: Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации йода. — М : Стандартиформ, 2007. — 16 с.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ — ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

¹Д. В. Драчева, ²Г.Н. Носкова

1. *Международная академия информатизации г. Москва*
2. *Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

В нашей стране в 2010 году утверждена Доктрина продовольственной безопасности Российской Федерации, направленная на надежное обеспечение населения продуктами питания, более эффективного развития агропромышленного комплекса, участия в международном сотрудничестве в сфере продовольственной безопасности. Кроме того, разработана Концепция государственной политики в области здорового питания населения Российской Федерации, утвержденная Постановлением Правительства РФ.

Сегодня для установления качества пищевых продуктов используют широкий спектр инструментальных методов анализа. Например, для продовольственной продукции растительного происхождения высокой эффективностью обладает такой метод, как инверсионная вольтамперометрия. Он позволяет надежно определять содержание тяжелых и токсичных металлов во всей цепочке производства пищевых продуктов — от исходного сельскохозяйственного сырья до готовой продукции. Для этого нашли применение такие приборы, как ПАН-As, ТА-ПРАКТИК, ТА-4, разработанные в ООО «НПП «ТомьАналит» (г. Томск).

Кроме того, расширение выпуска продуктов для здорового питания или с обогащенным составом функциональной направленности под-

разумеает применение методов анализа, характеризующихся высокой чувствительностью, так как в данном случае речь идет о детектировании содержания микронутриентов.

Например, в последнее время большой интерес проявляется к льняному маслу, которое стали обогащать антиоксидантами, в частности, соединениями, содержащими селен. Селенизация позволяет продлить сроки сохранения качества масла, обеспечивая безопасность его употребления в течение более длительного времени.

Высокая чувствительность определения микронутрицевтиков, наличие аттестованных методик, использование программируемых приборов-анализаторов создают предпосылки для надежного контроля качества и безопасности пищевых продуктов с помощью метода инверсионной вольтамперометрии.

ПРОБИОТИЧЕСКИЕ МИКРООРГАНИЗМЫ И ОБОГАЩЕНИЕ ИМИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

¹Д. В. Драчева, ²Е. И. Короткова, ²М. В. Букель

1. Международная академия информатизации г. Москва

2. Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Сейчас во всем мире значительное внимание уделяется исследованию и внедрению в практику пищевой продукции, обогащенной пробиотическими микроорганизмами — лакто-, бифидо-, пропионовокислыми бактериями (ПКБ). Так, в процессе своего метаболизма ПКБ продуцируют такие важные для организма человека вещества, как витамин В₁₂, фолиевую кислоту, аминокислоты, ферменты, короткоцепочечные жирные кислоты. Одним из основных продуктов жизнедеятельности ПКБ является пропионовая кислота, которая наряду с пропионатами и пропиоцинами способна подавлять рост патогенных бактерий, являясь натуральным консервантом, и тем самым пролонгировать сроки сохранения качества пищевых продуктов.

Концентраты полезных для человека микроорганизмов характеризуются ростовыми факторами, так как содержат аминокислоты, витамины, ферменты, микроэлементы и другие вещества, позволяющие использовать их для профилактики и лечения дисбактериоза, сердечно-сосудистых, онкогенных и других заболеваний. Кроме того, они проявляют выраженные антиоксидантные свойства, направленные на усиление иммунной системы человека. Антиоксидантные свойства таких пробиотических культур и микроэлементный состав обогащенной ими пищевой продукции успешно детектируются с помощью вольтамперометрического метода (анализатор «АОА-1» г. Томск).

Однако, на сегодняшний день монокомпонентные пробиотики практически исчерпали свои потенциальные возможности. Поэтому дальнейшее развитие этого направления, очевидно, будет связано с развитием мульти-комплексных систем, обладающих более широким спектром своего действия. Кроме того, передовые позиции начинают

занимать синбиотики с их разносторонними свойствами. При этом будет расширяться выпуск пробиотических препаратов направленного действия, а также применение аутопробиотиков. Этому будут способствовать успехи развития в области геной инженерии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI) И СУММАРНОГО ХРОМА МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С ИНДИКАТОРНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ В ВИДЕ ЗОЛОТОГО МИКРОЭЛЕКТРОДНОГО АНСАМБЛЯ

¹Э.А. Захарова, ²Т. Петрова, ²Е.Е. Елесова, ²Г.Н. Носкова

1. Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

2. ООО «НПП «Томьаналит», 634021, Россия, г.Томск, пр.Фрунзе, 240а

Целью данной работы являлась разработка вольтамперометрической методики определения хрома без использования ртутных электродов. Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 (НПП «Томьаналит», г.Томск). Индикаторный электрод получали электроосаждением золота из раствора AuCl_4^- концентрации 500 мг/л при постоянном потенциале 0.0 В в течение 30–50 с на основу, представляющую собой композит из сажи (16–20 %) с полиэтиленом. Поверхность такого электрода представляет собой ансамбль микроэлектродов размером 200–500 нм, расположенных на расстоянии 1–2 мкм друг от друга.

Аналитический сигнал Cr(VI) регистрировали методом прямой катодной вольтамперометрии при линейно меняющемся потенциале от 0.7 до 0.2 В с регистрацией вольтамперограммы в виде первой производной. Оптимальные условия регистрации: фоновый электролит — 0.03 М HNO_3 ; скорость развертки потенциала — 20 мВ/с, электрохимическая активация электрода — попеременная подача потенциала (–0.6; 0.6) В 10 раз по 1 с. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне 0.005–0.02 мг/л и выходит из начала координат. В данных условиях определения не оказывают мешающего влияния Cr(III) (на уровне ПДК), хлориды (до 10^{-3} М), Fe(III) (до 0.2 мг/л, при большем содержании в раствор добавляют фторид натрия), растворенный кислород. Индикаторные электроды устойчивы во

времени и не требуют регенерации поверхности в течение 1.5–2 месяцев работы.

Определение суммарного хрома проводили по аналитическому сигналу Cr(VI) после окисления Cr(III) до Cr(VI). Испытаны различные окислители и выбрано окисление озоном, полученным из бытовой озонирующей установки «Озонид» (расход 0.36 л/мин., $C_{\text{озона}} = 1.65 \text{ г/м}^3$), в щелочной среде (NaOH, pH 12) в течение 90–120 с. Для удаления избытка озона через раствор дополнительно продувают воздух (или азот) в течение 1 мин., после чего раствор подкисляют азотной кислотой до pH = 2 и определяют суммарное содержание хрома по аналитическому сигналу Cr(VI). Содержание Cr(III) находят по разности общего хрома и хрома (VI).

ОСОБЕННОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(V) НА ЗОЛОТОМ МИКРОЭЛЕКТРОДНОМ АНСАМБЛЕ

Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, Е.Е. Елесова, А.В. Заичко

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Для определения микроколичеств As(V) методом инверсионной вольтамперометрии использован золотой микроэлектродный ансамбль (Au–МЭА), полученный путем электроосаждения золота на композитную основу сажа-полиэтилен с содержанием сажи не более 30 %. При выполнении следующих условий на вольтамперограмме раствора As(V) концентрации 0.002 мг/л и выше регистрируется пик тока в области потенциалов $(0.1 \pm 0.05) \text{ В}$, который можно использовать в качестве аналитического сигнала As(V). 1) Использование в качестве фонового раствора разбавленных до 0.001–0.01 М соляной, азотной и серной кислот, а также разбавленных до 0.05–0.1 М лимонной и муравьиной кислот. 2) Добавление 0.001–0.01 М хлоридов в фоновый раствор, что приводит к увеличению высоты и улучшению формы пика As(V). 3) Электронакопление при достаточно отрицательных потенциалах: от –1.6 до –2.2 В. При этом накопление As(V) не идет при потенциалах положительнее –0.4 В, в отличие от электронакопления As(III), что дает возможность как их совместного, так и отдельного определения. 4) Добавка в фоновый раствор более чем 100-кратного избытка Fe(II) или Fe(III), что позволяет увеличить чувствительность определения мышьяка в 2 раза. 5) Удаление из анализируемого раствора кислорода путем его барбота-

жа инертным газом или, при использовании в качестве фонового электролита муравьиной или лимонной кислоты, УФ-облучением раствора. б) Формирование поверхности Au–МЭА путем: электролиза золота из раствора AuCl_4^- концентрации 1000 мг/л при постоянном потенциале -0.1 В в течение 60–100 с.

Использование ансамбля микроэлектродов для определения электрохимически малоактивного As(V) позволило не только снизить предел обнаружения, но и применить широкий круг разбавленных кислот в качестве фонового раствора в отличие от концентрированных растворов соляной кислоты, применяемых при определении As(V) на пленочном золотом электроде. Это дает основание сделать предположение о каталитической роли микроэлектродов из золота. Восстановление As(V) на Au–МЭА облегчается из-за высокой плотности тока, характерной для микроансамблей, а добавка ионов железа способствует созданию восстановительной среды на поверхности Au–МЭА.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ХРОМА (VI) И (III) В ВОДАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПОСЛЕ СОРБЦИИ ХРОМА (III) НА СИЛИКАГЕЛЕ

¹Захарова Э.А., ²Киселева М.А.

1. Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

2. Томский Государственный университет

Определение микросодержаний Cr(VI) в водах, куда он поступает из природных и антропогенных источников, является актуальной задачей, так как он является токсичным, причем Cr(VI) в 1000 раз более, чем Cr(III) . **Формы хрома могут изменяться или переходить друг в друга** в процессе отбора проб, хранения и пробоподготовки, поэтому кроме выбора чувствительного метода определения форм, важно найти условия сохранения этих форм неизменными до анализа. Ранее нами разработан прямой вольтамперометрический (ВА) метод определения хрома (VI) в присутствии хрома (III) с использованием золотого электрода в виде микроансамбля, с нижней границей 0.002 мг/л. (Тезисы этой конференции). Для определения общего хрома пробу воды озонируют и полученный хром (VI) оценивают методом ВА. Хром (III) определяют по разности.

Сигнал Cr(VI) в методе ВА искажается при прямом определении его в водопроводной воде, очевидно из-за присутствия ПАОВ. Для от-

деления ПАОВ и Cr(III) испытывали различные силикагели и выбрали гранулированный SiO₂. Исследованы условия сорбции, при которых достигалось количественное поглощение Cr(III) и ПАОВ вод, и отделение Cr(VI). Силикагель растирают в ступке до порошка и прокачивают при температуре 700 °С. 0.1г порошка добавляют к 20мл растворов Cr(III) и/или Cr(VI) и перемешивают 20 мин на магнитной мешалке. Смесь центрифугируют, и раствор подвергают анализу. ВА-определение **хрома (VI)** проводят после сорбции на фоне 0.03М HNO₃ с линейной разверткой потенциала от 0.7 до 0.1 В (хсэ). При наличии сигнала в области 0.3 В оценивают его добавкой хрома (VI). ВА-определение **общего хрома (без сорбции)**. Анализируемую воду (раствор) подщелачивают NaOH до pH 12. Озонируют в течение 2-х минут для окисления Cr (III) до Cr(VI), затем продувают воздух 1мин (для удаления избытка озона). Полученный раствор подкисляют HNO₃ до pH 2 и проводят анализ методом ВА на содержание общего хрома в виде Cr (VI). **Проведены эксперименты по анализу хрома (VI) и общего хрома в модельных растворах до и после сорбции, содержащих: 1) 0.3 мг/л хрома (VI); 2) смесь хрома (VI) и хрома (III) по 0.3 мг/л в бидистиллированной воде; 3) смесь хрома (VI) и хрома (VI) по 0.3 мг/л в водопроводной воде. Результаты анализа методом ВА и спектрофотометрии с дифенилкарбазидом показали, что: 1) хром (III) практически полностью сорбируется на силикагеле в указанных условиях; 2) хром (VI) не сорбируется, и его количество до и после сорбции совпадает в пределах погрешности (15 %). В водопроводной воде Cr(VI) не обнаружен в количестве более 0.002 мг/л. После проведения сорбции ВА-сигнал хрома (VI) имел лучшую форму, что, вероятно, связано с поглощением мешающих определению ПАОВ на силикагеле в процессе сорбции.**

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

*Г.К. Зиятдинова, А.А. Гайнетдинова, Г.К. Будников
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

Замещенные фенолы, прежде всего алкилированные, являются основой стабилизирующих композиций в пищевых продуктах, материалах бытового назначения, улучшающих их потребительские свойства, а также в биологии и медицине. Реакции пространственно-затрудненных

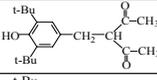
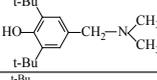
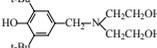
фенолов (ПЗФ) с радикалами сопровождаются переносом электронов, который изучают методами электроанализа.

В качестве объектов исследования и анализа были выбраны ПЗФ Irganox® 1081, мидиборол, ионол и его производные.

Установлено, что исследуемые ПЗФ необратимо окисляются на стеклоуглеродном электроде на фоне 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле. Для всех аналитов наблюдается линейная зависимость токов окисления от концентрации в растворе (таблица).

Разработаны вольтамперометрические методики определения ионола в растительных и технических маслах, лекарственных формах, косметической продукции, характеризующиеся простотой и надежностью, которые можно рекомендовать для лабораторий пищевой и фармацевтической промышленности и экспертных лабораторий по контролю качества продукции.

Таблица. Аналитические характеристики вольтамперометрического определения ПЗФ.

Аналит	E _{max} , В	С _н , мкМ	Диапазон концентраций, мкМ	Уравнение регрессии y = a+bx		R
				a	b × 10 ⁻³	
Ионол	+1.20	99	99–1450	0.86±0.08	17.7±0.1	0.9999
Irganox® 1081	+1.13	200	200–1600	-1.5±0.2	21.5±0.2	0.9997
Мидиборол	+1.10	50	50–1600	-0.5±0.2	16.3±0.2	0.9993
	+1.30	200	200–1600	0, 8±0.3	18.2±0.3	0.9990
	+1.05	50	50–1300	1.0±0.1	5.3±0.1	0.9982
	+0.96	50	50–1300	0.63±0.04	5.89±0.05	0.9998

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ РЕТИНОЛА В СРЕДЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Гиниятова, Г.К. Будников

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

Ретинол является важным антиоксидантом в живых системах и препятствует развитию окислительного стресса. Для определения ретинола используют спектральные и хроматографические методы, являющи-

еся достаточно трудоемкими и дорогостоящими. Поэтому применение электрохимических методов для его определения представляет интерес.

Изучено вольтамперометрическое поведение ретинола на стеклоуглеродном электроде. На вольтамперограммах ретинола в водном 0.1 М растворе LiClO_4 наблюдается выраженная ступень окисления при потенциале 0.79 В, соответствующая образованию ретиналя. Ток окисления линейно связан с концентрацией аналита в ячейке, но в достаточно узком диапазоне 2.94×10^{-5} – 3.92×10^{-4} М.

Для улучшения аналитических характеристик использовали ПАВ различной природы (цетилпиридиния бромид, SDS, Triton X100, Brij® 35 и полимер ПЭГ 4000). Установлено, что введение в ячейку ПАВ приводит к уменьшению токов окисления ретинола, за исключением SDS. Максимальный ток окисления ретинола фиксируется при 0.11 мМ SDS. Присутствие SDS позволяет понизить пределы обнаружения и расширить диапазон определяемых содержаний, которые составили 1.5×10^{-5} М и 2.94×10^{-5} – 9.80×10^{-4} М, соответственно.

На основе полученных результатов предложены способы определения ретинола в реальных объектах: лекарственных формах, косметических средствах и пищевых продуктах. Для определения содержания ретинола в пищевых продуктах были найдены рабочие условия его экстракции ацетонитрилом. Степень извлечения контролировали вольтамперометрически. Показано, что количественное извлечение достигается при однократной экстракции в течение 10 мин при соотношении масло:ацетонитрил 1:2.

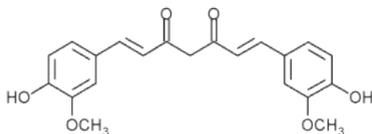
Таким образом, использование ПАВ в вольтамперометрии ретинола позволяет перейти к анализу в водной среде. Разработанные способы определения ретинола в реальных объектах характеризуются простотой, надежностью получаемых результатов, высокой чувствительностью и экспрессностью и могут быть рекомендованы для применения в центрах контроля качества фармацевтической, косметической и пищевой продукции.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ КУРКУМИНА И ИХ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Г.К. Зиятдинова, А.М. Низамова, Г.К. Будников
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Куркумин — полифенол, который известен благодаря своим противовоспалительным, противоокислительным, противоамелойдным и противораковым свойствам. Его антиканцерогенное действие заклю-

чается в возможности вызывать естественную смерть раковой клетки без цитотоксического воздействия на здоровые клетки.



Методом кулонометрического титрования **установлено, что реакция куркумина с электрогенерированными гексацианоферрат(III)-ионами, протекает быстро и количественно в соотношении 1:5, что связано с частичным разрушением аналита в щелочной среде с образованием феруловой кислоты и ферулоилметана.**

В условиях вольтамперометрии куркумин окисляется на стеклоуглеродном электроде при 0.74 В на фоне 0.1 М НСlO₄ в спирте. Ток окисления линейно связан с концентрацией аналита ($I = (-1.8 \pm 0.4) + (25.5 \pm 0.6) \times 10^4 C$, $R = 0.9987$) в диапазоне $9.9 \times 10^{-6} \times 1.1 \times 10^{-4}$ М. Предел обнаружения составил 4.1×10^{-6} М куркумина.

Проведено вольтамперометрическое определение куркумина в модельных растворах. Правильность полученных результатов оценена методом «введено»–«найдено» Величина относительного стандартного отклонения не превышает 5 %.

На основе полученных данных предложен способ вольтамперометрического определения содержания куркумина **реальных образцах.** Результаты хорошо согласуются с данными кулонометрического определения (таблица).

Таблица. Результаты электрохимического определения куркумина в *Curcuma domestica* (n = 5, P = 0.95)

Метод	Найдено, г/100г	s _r
Кулонометрия	5.7±0.1	0.020
Вольтамперометрия	5.5±0.2	0.025

Разработанные способы определения куркумина можно рекомендовать для оценки содержания вещества в специях.

ОЦЕНКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СТАТУСА, ТИОЛ-ДИСУЛЬФИДНОГО РАВНОВЕСИЯ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

¹*А.В. Иванова*, ²*Н.Ф. Захарчук*, ³*Г.В. Харина*,
⁴*С.Ю. Сараева*, ⁴*Л.И. Колядина*, ⁴*Е.Н. Шарафутдинова*,
⁴*Е.Л. Герасимова*, ⁴*Х.З. Брайнина*

1. *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*
2. *Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН им. А.В. Николаева. 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3*
3. *Российский государственный профессионально-педагогический университет. 620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11*
4. *Уральский государственный экономический университет, 620219, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 62*

Здоровье населения, диагностика опасных заболеваний человека на ранних стадиях, определение факторов, способствующих развитию в организме болезней, оценка влияния токсичных веществ на их возникновение и протекание — все эти проблемы особенно актуальны в настоящее время. Здоровье человека, наряду с другими факторами, определяется балансом или дисбалансом микроэлементного состава [1], тиол-дисульфидной системы [2], состоянием антиоксидантной системы организма [3], наличием в окружающей среде патогенных загрязнителей и возможностями диагностики заболеваний на ранних стадиях. Решение указанных вопросов позволит быстро получать весьма важную медицинскую информацию.

Несмотря на важность информации о состоянии микроэлементного состава, тиол-дисульфидного баланса и антиоксидантной системы, существующие методы анализа трудоемки, либо низкочувствительны (ниже уровня, соответствующего дефициту элементов), либо требуют специального дорогостоящего оборудования и только отдельные большие медицинские центры им оснащены.

Привлечение электрохимических методов анализа, к числу которых относятся широко известные методы инверсионной вольтамперометрии и потенциометрии, для решения поставленных задач является весьма перспективным [4]. Несомненными достоинствами этих методов являются: высокая чувствительность методов (предел обнаруже-

ния большинства элементов на уровне 10^{-7} – 10^{-6} г/л), селективность, возможность определять сразу несколько веществ, простота аппаратного оформления, экспрессность, возможность реализации *on-site* анализа.

1. Оценка микроэлементного статуса (МС) организма методом анодной инверсионной вольтамперометрии с использованием толсто-плёночных модифицированных графитсодержащих сенсоров.

Ранее нами были предложены толстоплёночные графитсодержащие электроды (ТГЭ), модифицированные ртутью *in-situ*, для инверсионно-вольтамперометрического определения концентрации ионов меди, свинца и кадмия в цельной крови [5]. Существенным недостатком этого подхода является использование растворимых токсичных солей ртути (II). Для устранения последнего нами были разработаны толстоплёночные графитсодержащие электроды, модифицированные нерастворимым нетоксичным соединением ртути (ТМГЭ) [6] и методика определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка в цельной крови и ее фракциях не требующая предварительной пробоподготовки. Исследовано электрохимическое поведение меди, свинца и кадмия и цинка в присутствии поверхностно-активных протеинов крови [7]. Выбраны оптимальные условия отбора и хранения проб и проведения инверсионно-вольтамперометрического анализа.

Сравнение данных, полученных при анализе цельной и разложенной крови, показало отсутствие влияния органической матрицы крови на результаты. Достоверность полученных результатов подтверждается их согласием с результатами, полученными независимыми методами (ААС, АЭСА).

Методики выполнения измерения ионов меди, свинца, кадмия и цинка в цельной крови и ее фракциях аттестованы в ФГУП УНИИМ.

2. Оценка тиол-дисульфидного равновесия (ТДР) организма методом катодной вольтамперометрии.

Для оценки тиол-дисульфидного равновесия нами разработаны методы катодной инверсионной вольтамперометрии (КВА) и вольтамперометрического титрования (ВАТ) [8], в которых используется химическая реакция осаждения тиолов и последующего определения избыточной концентрации ионов металла-осадителя. Сенсором служит толстоплёночный модифицированный графитсодержащий электрод [6], осадителем — ионы кадмия. Дисульфиды определяются после их восстановления гидразином.

Предложенные подходы (КВА и ВАТ) являются взаимно дополняющими и доказывающими надежность полученных результатов.

Достоинством предлагаемого способа исследования тиол-дисульфидного равновесия в крови является простота, доступность и

возможность проведения фракционного анализа без предварительной депротеинизации исследуемых жидкостей.

3. *Исследование антиоксидантной активности (АОА) различных объектов потенциометрическим методом с использованием медиаторной системы.*

Для оценки антиоксидантной активности нами разработан принципиально новый потенциометрический метод с использованием медиаторной системы [9]. Принцип метода заключается во введении в анализируемую среду медиаторной системы, которой служат комплексы переходных металлов в разных степенях окисления, и измерении потенциалов, устанавливающихся на электроде до и после введения анализируемой пробы. Изменение потенциала при этом обусловлено протеканием химической реакции взаимодействия окисленного компонента медиаторной системы с антиоксидантами пробы. Дано термодинамическое обоснование использования медиаторной системы [10], изучена кинетика реакций химического взаимодействия антиоксидантов с окисленным компонентом медиаторной системы. Для подтверждения корректности получаемых результатов проведены многочисленные корреляционные исследования, заключающиеся в сравнении с результатами, полученными независимыми методами анализа. Разработаны методики определения антиоксидантной активности пищевых продуктов, БАДов, крови и ее фракций. Методики оценки антиоксидантной активности цельной крови и ее фракций аттестованы в ФГУП УНИИМ.

Работы выполнены при финансовой поддержке МНТЦ (проекты №№ 342, 2132), РФФИ (проект № 07-03-96071-р_урал_a), INTAS (проект № 00-273), Старт-2006 (проект № 6479), Минобр. РФ (проект № 14024).

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Бурлаковой Е.Б. а также сотрудникам Лозовской Е.Л. и Шкариной Е.И. за организацию и проведение сравнительных исследований АОА экстрактов хемиллюминесцентным методом (Институт биохимической физики РАН им. Эммануэля), Беляевой С.В., Усатовой Т. И. за проведение сравнительных исследований АОА сыворотки крови методом RANDOX® (Диагностический центр лабораторной диагностики г. Екатеринбург), проф. университета г. Лунд (Швеция) Гортону Л. за организацию и проведение сравнительных исследований АОА вин методом RANDOX®.

Список литературы

1. Скальный А.В. // Микроэлементы в медицине. 2000. № 1, Т1. с. 2
2. Кулинский В.И., Колесниченко Л.С. // Успехи современной биологии. 1990, т.110, вып.1(4), с 20–33
3. Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньщикова Е.Б. Окислительный стресс. Москва: МАИК «Наука/интерпериодика», 2001. 343 с

4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. Москва: Химия, 1988. 240 с
5. Brainina Kh., Schafer H., Ivanova A., Khanina R. // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 330. p. 175–181
7. Brainina Kh., Ivanova A., Malachova N // Anal. Chim. Acta . 1997. V349. p. 85–91
8. Захарчук Н.Ф., Сараева С.Ю., Колядина Л.И., Судаева О.И., Брайнина Х.З. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. в.11. с. 725–737
9. Брайнина Х.З., Харина Г.В., Захарчук Н.Ф., Иванова А.В., Ходос М.Я. // Вестник Уральской мед. АН. 2009. №1, стр. 31–38
10. Патент РФ №2235998 «Способ определения оксидантной/антиоксидантной активности растворов». Авторы: Брайнина Х. З., Иванова А.В. (Дата приоритета 14.11.2002 г).
11. Brainina Kh. Z., Ivanova A. V., Sharafutdinova E. N., Lozovskaya E. L., Shkarina E. I. // Talanta. 2007. v.7. №1. p.13–18

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ОБМЕННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЯГКИХ КОНТАКТНЫХ ЛИНЗ

Н.В. Иванова, П.Д. Халфина, Т.В. Дикунцова, К.В. Тарасова

Кемеровский государственный университет

650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6

Для количественного исследования процессов поглощения кислот материалами для мягких контактных линз (МКЛ) предложена вольтамперометрическая методика, основанная на использовании в качестве аналитического сигнала пиков десорбции водорода с поверхности платинового электрода. Проведен экспериментальный поиск оптимальных условий определения: конфигурации электролитической ячейки, параметров вольтамперометрирования, условий проведения измерений в присутствии материала для МКЛ. В выбранных условиях: фоновый электролит 0.02 М HCl; **время накопления 30 с; потенциал накопления –0.8 В** (отн. нас. х.с.э.) получена устойчивая во времени калибровочная зависимость тока пика от концентрации ионов водорода в растворе, линейная в области рН от 2.2 до 3.2. Система демонстрирует хорошую сходимость токов пиков при проведении непрерывных измерений в течение длительного времени (1.5 ч). Результаты вольтамперометрического определения сорбционной емкости материала «Кемерон–Д»

по отношению к кислотам показали удовлетворительное согласие с данными, полученными с использованием традиционной титриметрической методики.

Разработана методика вольтамперометрического определения кислородной проницаемости мягких контактных линз с использованием специальной электродной ячейки. В верхней съемной крышке ячейки расположены отверстия для индикаторного золотого электрода, серебряного электрода сравнения и два отверстия для деаэрирования. Нижняя крышка представляет собой кольцо для крепежа линзы и съемного дна. Анализ проводится методом катодной вольтамперометрии в электролите 0.1M KNO₃. Аналитическим сигналом является волна при $E_{1/2} = -0.45$ В, предельный ток которой соответствует концентрации растворенного кислорода

Концентрацию кислорода, прошедшего через МКЛ, определяют по калибровочному графику (линейность наблюдается в интервале $7 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$ моль/л O₂) и рассчитывают кислородную проницаемость линзы в единицу времени.

По предлагаемой методике проведено измерение кислородной проницаемости материалов для линз различных производителей.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ СЫВОРОТКИ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА В НОРМЕ И ПАТОЛОГИИ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.И. Короткова, Е.В. Плотников, Е.В. Дорожско, М. Букель

Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

В последнее время все большую значимость в медицине приобретают антиоксиданты, которые создают оптимальные условия для гомеостаза клеток и тканей при самых разнообразных чрезвычайных воздействиях патогенных факторов на организм. Поэтому детальное изучение суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови в норме и патологии, а также выявление корреляций с эффективностью антиоксидантной терапии представляется весьма перспективным. Кровь является сложной субстанцией для исследований, антиоксидантной состав которой обусловлен, прежде всего, наличием в ней аминокислот, мочевой кислоты, аскорбиновой кислоты, витаминов, полифенолов, микроэ-

лементов и промежуточных продуктов метаболизма (молочная и пирувиноградная кислоты).

Целью данного исследования стало изучение суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови человека в норме и патологии алкоголизма и шизофрении методом катодной вольтамперометрии на основе процесса электровосстановления кислорода. Исследование сыворотки крови людей, больных алкоголизмом, осуществлялась на разных этапах лечения. В качестве метода сравнения был использован метод спектрофотометрии

Для оценки суммарной АОА сыворотки крови человека использовался кинетический критерий, отражающий количество активных кислородных радикалов, прореагировавших с антиоксидантами сыворотки крови за минуту времени.

Как результат, в работе была выявлена корреляция между показателями суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови человека и длительностью заболевания, а также эффективностью лечения. Показано, что показатель АОА сыворотки крови здорового человека (на примере 50-ти человек) близок к 1 мкмоль/(л мин). При наличии патологии этот показатель уменьшается на порядок (на примере 10-ти пациентов, больных алкоголизмом).

В процессе активной антиоксидантной терапии в течение 10-ти дней данный показатель возрастал, но не достигал соответствующего значения для здорового человека. Данная методика рекомендована для использования в клинических лабораториях для мониторинга процесса лечения и профилактики психотропных заболеваний.

ВАРИАНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУПП СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

А.В. Костиков, М.В. Бабинцева, И.Ю. Занозин,

Л.С. Манахова, И.И. Занозина

ОАО «Средневожский НИИ по нефтепереработке»

446200, г.Новокуйбышевск, Главпочта

Превалирующей задачей отечественной нефтепереработки является освоение производства моторных топлив, соответствующих стандартам Евро-4, Евро-5 с содержанием серы 50 и 10 мг/кг, соответственно. Достижение такого уровня качества топлив возможно путем интенсификации процессов гидроочистки дизельных фракций и риформин-

га, что делает необходимым определение в нефтесырье не только общего содержания серы, но и идентификации всех групп сероорганических соединений.

В настоящее время отсутствие стандартизованных методов определения группового содержания серы в «светлых» нефтепродуктах не позволяет обеспечить повсеместное внедрение вышеназванных типов анализа в лабораториях НПЗ и предприятий нефтепродуктообеспечения.

В ОАО «СвНИИ НП» имеется оборудование и ряд методик, разработанных и усовершенствованных, дающих возможность определять различные группы сернистых соединений: сероводородную, меркаптановую, сульфидную и дисульфидную серу. Методики экспрессны, обладают достаточной точностью, аттестованы либо прошли проверку по результатам статистической обработки больших массивов данных. Все указанные методики реализуются на одном приборе — автоматическом потенциометрическом титраторе фирмы «Metrohm» серии «Titrimo», модель 785 DMP. Переход от одной методики к другой занимает несколько минут: требуется сменить ячейку для титрования и выдержать в дистиллированной воде соответствующий электрод. Кроме того, в институте накоплен опыт определения сероводорода в мазутах с применением аттестованного метода как перспективного для реализации Технического Регламента РФ «О требованиях к качеству ... топлив».

Таким образом, применение потенциометрических методов открывает широкие возможности перед специалистами исследовательских и заводских лабораторий по получению необходимой информации для оценки качества сырья и продуктов нефтепереработки.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЕМЗЫ И СЕРЕБРЯНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

¹О.Г. Кузнецова, ¹Л.П. Тимофеева, ²Т.П. Огнева

*1. Сибирский государственный медицинский университет,
г. Томск, Московский тракт, 2*

2. Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36

Пемзосеребряный катализатор окисления метанола в формальдегид остается лучшим для этого процесса. Поэтому детальное изучение поверхностных свойств пемзы, в частности поверхностной кислотности, представляет несомненный интерес.

В данной работе исследованы кислотные свойства поверхности пемзы и катализатора «серебро на пемзе» в зависимости от предварительной обработки носителя (прокаливания и последующего отравления поверхности ионами натрия из растворов изопропилата натрия в изопропиловом спирте при температуре 298 К). Кислотность поверхности изучалась методом неводного потенциометрического титрования суспензий образцов в диметилформамиде метилатом калия. По данным потенциометрического титрования сделан вывод о наличии на поверхности пемзы трех типов брэнстедовских кислотных центров, различающихся по силе, в соответствии с тремя скачками потенциала: сильных кислотных центров (I тип), центров средней силы (II тип), слабых кислотных центров (III тип). **Общее число кислотных центров на поверхности уменьшается по мере введения ионов натрия в образец и с повышением температуры предварительного прокаливания пемзы. Число центров I и III типов уменьшается с температурой, а число центров II типа проходит через максимум, относящийся к 1073 К. Исходя из данных по отравлению образцов отмечено, что число центров I и II типов значительно уменьшается с увеличением степени отравления, что хорошо согласуется с данными потенциометрического титрования. После нанесе-**

ния серебра на пемзу при получении катализаторов общая концентрация кислотных центров на поверхности изменяется незначительно, но при этом растет число сильных центров (I и II типов), а число слабых центров (III типа) резко уменьшается, растет и сила центров. Сопоставляя полученные по кислотности данные с величинами углетложения на пемзосеребряных катализаторах, можно сказать, что количество отложившихся продуктов уплотнения растет с увеличением концентрации сильных кислотных центров I и II типов. Каталитическая активность исследованных образцов в процессе окисления метанола падает с уменьшением общей кислотности поверхности.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

О.С. Кукурина

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Определение химического потребления кислорода (ХПК) в том или ином варианте, используется повсеместно при контроле качества природных вод, сточных вод и др. В то же время данный метод возможно использовать и в исследовательских целях. Так, в ходе разработки метода окислительного обезвреживания пестицидных препаратов в растворе серной кислоты с концентрацией 30–40 % контроль за ходом процесса осуществляли либо по исходному веществу, либо комплексно по окисляемости пробы. Для определения ХПК использовали рН-метр — иономер ЭКОТЕСТ-120 в качестве автоматизированного измерителя ХПК, который позволяет сократить проведение анализа одной пробы с нескольких часов до 15-ти минут. Диапазон измеряемых величин ХПК лежит в области от 30 до 1500 мгО₂/л. При более высоких значений массовой концентрации ХПК пробу разбавляли. Погрешность измерения ХПК в комплекте с измерительной ячейкой не более 12 %. И как показали результаты анализа окисления фенола и его производных [1], результаты ХПК сопоставимы с результатами спектрофотометрии. А также ХПК успешно применялся для анализа окислительного обезвреживания как индивидуальных пестицидных препаратов, так и их смесей [2].

В основу метода положено проведение прямых потенциометрических измерений в кипящем растворе, в состав которого входят компоненты окислительно-восстановительных систем Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺, Ce⁴⁺/Ce³⁺, Mn³⁺/Mn²⁺, Ag²⁺/Ag⁺ с помощью редоксметрического электрода из титанового стекла к окислительно-восстановительной системе Ce⁴⁺/

Se³⁺, обладающего высокой селективностью. К недостаткам можно отнести дороговизну используемого сульфата церия, а также хрупкость, как самих электродов, так и необходимость частого ремонта измерительного блока, что представит определенные трудности при использовании данного комплекса, например, в полевых условиях.

Список литературы

1. Кукурина О.С., Штыкина А.В., Новиков В.Т. // Изв. ТПУ. – Том 311. – № 3. – 2007. – С. 121–124.
2. Кукурина О.С., Новиков В.Т. // Экология и промышленность России, август, 2005 г., с. 14 — 16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е. А. Лейтес, Е. Ю. Шкарупина

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, ул. Ленина 61,

Целью данной работы является исследование электрохимического поведения молибдена (VI) в присутствии различных веществ, образующих комплексные соединения с молибденом методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде. Изучение электрохимического поведения молибдена проводили в присутствии диантипирилметана (ДАМ), этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), антипирина (Ant), диэтилдитиокарбамата (ДДК). Из всех вышеперечисленных комплексобразующих веществ в данных условиях стабильный аналитический сигнал Мо удалось зарегистрировать только в присутствии ДДК.

Изучение электрохимического поведения молибдена проводили на ацетатном буферном растворе с pH = 3.8, предложенным авторами [1], при этом угольный пастовый электрод заменили на стеклоуглеродный. Установлено, что определение молибдена в данных условиях в присутствии ДДК на стеклоуглеродном электроде возможно в интервале концентраций 1×10^{-5} – 1×10^{-2} М.

При изучении электрохимического поведения молибдена в присутствии ДДК во всем диапазоне pH использован универсальный буферный раствор. Выявлено, что при pH 1.81 пик тока молибдена максимален. При добавлении ДДК к 4×10^{-5} М раствору молибдена происходит изменение величины тока пика молибдена без смещения потенциала пика. Пик при E = –0.20В соответствует восстановлению молибдена. Наибольшая величина тока пика при концентрации ДДК $\approx 10^{-7}$ М в рас-

творе. Зависимость тока восстановления молибдена от его концентрации в присутствии ДДК линейна. Методом «введено — найдено» проверена правильность методики на модельных растворах. Нижняя граница определяемых концентраций молибдена в присутствии ДДК $4 \times 10^{-8} \text{M}$ ($S_r = 0.05$). Концентрацию определяемого молибдена удалось снизить с $1 \times 10^{-5} \text{M}$ до $4 \times 10^{-8} \text{M}$.

Таким образом, модифицирована методика определения молибдена методом катодной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде в присутствии ДДК путем замены фонового раствора и индикаторного электрода. Данная методика позволяет снизить концентрацию определяемого содержания молибдена примерно на 3 порядка.

Список литературы

1. Monien H., Jacob P., Janisch B.// Z. anal.Chem. 1973. Bd. 267, S. 108 114.

НОВЫЕ РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛОНА В ЗАДАЧАХ МОНИТОРИНГА

О.Б. Логинова, С.В. Темерев

*ГОУ ВПО Алтайский государственный университет,
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61,*

В настоящее время перспективным методом концентрирования микроэлементов в режиме *in situ* представляется система без органического растворителя с высаливателем и с химическим взаимодействием. Наиболее доступными системами с расслаиванием могут быть использованы системы типа вода–производное пиразолон–органическая

кислота. Примером такой системы служит вода–антипирин–сульфосалициловая кислота–роданид калия и вода–тиопирин–салициловая кислота.

При растворении реагента — антипирина — и органической кислоты в объекте анализа (водном растворе, содержащем микроколичества тяжелых металлов (ТМ)) происходит кислотно-основное взаимодействие между протониро-

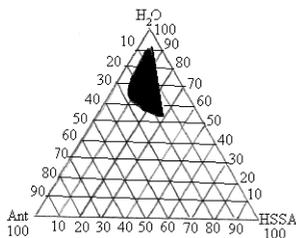


Рис. 1. Область расслаивания тройной системы — вода–антипирин–сульфокислота (~10 % от общей площади треугольника)

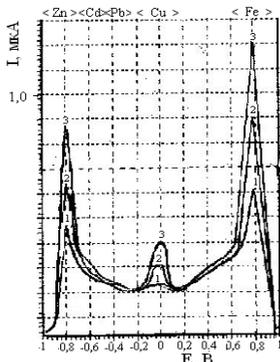


Рис. 2. Вольтамперограмма концентрата Zn, Cd, Pb, Cu и Fe стандартных растворов ГСО: 1 — Фон (5 мкл ОФ); 2 — Фон + Zn — 15 нг, Cd — 0.03 нг, Pb — 0.3 мкг, Cu — 0.12 мкг, Fe — 0.75 мкг; 3 — Фон + Zn — 30 нг, Cd — 0.09 нг, Pb — 0.6 мкг, Cu — 0.24 мкг, Fe — 1.5 мкг.

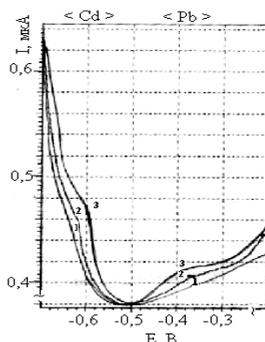


Рис. 3. Вольтамперограмма концентрата Pb и Cd стандартных растворов ГСО: 1 — Фон (5 мкл ОФ); 2 — Фон + Pb — 0.3 мкг, Cd — 0.03 нг; 3 — Фон + Pb — 0.6 мкг, Cd — 0.09 нг.

ванным антипирином и анионами органической кислоты. Образующаяся органическая компонента, состоящая из ионного ассоциата извлекает ТМ вследствие образования сложного комплекса металла с ионной по природе и органической по составу жидкости. Объем органической компоненты в представленной области составов химических реагентов составляет $\frac{1}{4}$ от общего объема системы, причем изменение мольных количеств реагентов приводит при 25 °С к нарушению условий жидкофазного расслаивания (рисунок 1)

Замкнутая область составов в верхней части концентрационного треугольника на изотерме растворимости соответствует оптимальному составу компонентов в системе вода–антипирин–сульфосалициловая кислота. В выделенной области, на рисунке 1, происходит расслаивание на нижнюю органическую фазу (ОФ) и верхнюю водную. Органическую компоненту, расслаивающейся системы, используют для получения аналитического сигнала (АС) двумя методами: электрохимическим и фотометрическим. Для оценки эффективности извлечения ТМ в ОФ системы с антипирином применяли атомно-абсорбционную спектрометрию в пламенном варианте (ПААС), как независимый от электрохимического метод регистрации АС. Степень извлечения ТМ в органическую фазу составила 75±5 % Zn, 75±5 % Pb, 76±4 % Cd, 84±5 % Cu и 77±6 %

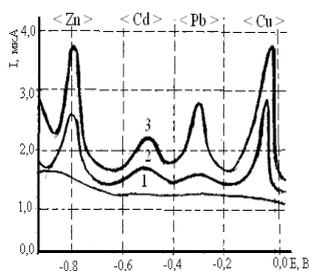


Рис. 4. Вольтамперограмма модельной системы вода–тиопирин–салициловая кислота с добавками металлов цинка, кадмия, свинца и меди: 1 — Фон (5 мкл ОФ); 2 — Фон + Zn — 0,05 мкг, Cd — 0,01 мкг, Pb — 0,20 мкг, Cu — 0,25 мкг; 3 — Фон + Zn — 0,1 нг, Cd — 0,02 мкг, Pb — 0,6 мкг, Cu — 0,50 мкг.

вании ртутно-пленочного индикаторного электрода, при квадратно-волновом режиме регистрации вольтамперограмм: $-0,16$ В для Си; $-0,45$ В — Рb; $-0,64$ В — Cd; $-0,90$ В — Zn; $0,71$ В — Fe. Эффективность извлечения становится достаточной для регистрации предельных диффузионных токов окисления цинка, меди и железа при квадратно-волновом режиме регистрации, скорости развертки равной 150 мВ/с и ширине развертки от $-1,0$ В до $1,0$ В (рисунок 2). Свинец и кадмий необходимо определять при более узкой развертке потенциала $-0,7$ В — $-0,2$ В и меньшей скорости развертки, равной 50 мВ/с. Из рис. 2, 3 видно, что высота пиков диффузионного тока пропорциональна концентрации вводимых добавок микроэлементов.

При замене жесткого атома кислорода антипирина легко поляризуемым атомом серы должен кардинально измениться перечень извлекающихся элементов. Методом ААС определили, что степень извлечения металлов в ОФ системы вода–тиопирин–салициловая кислота составляет около 90% : $R_{Cu} = (94 \pm 4)\%$, $R_{Cd} = (84 \pm 4)\%$, $R_{Pb} = (97 \pm 4)\%$, $R_{Zn} = (86 \pm 3)\%$. Параллельно вольтамперометрически с помощью компьютерного анализатора на стеклоуглеродном электроде с кольцом производили анализ ОФ. Электросорбционное концентрирование металлов проводили в течение 300 с. со скоростью развертки 100 мВ/с. Пик окисления цинка наблюдается при $(-0,80)$ В, кадмия — $(-0,50)$ В, свинца — $(-0,35)$ В и меди — $(-0,05)$ В (рис. 4).

Fe. Это позволило предложить использовать экстракт вышеназванной системы для извлечения ТМ с последующим определением аналитического сигнала в виде максимума анодного тока пика методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Потенциалы окисления ТМ в системе H_2O –HAnt–HSSA–KSCN на графитовом электроде (без ртути) практически совпадают с потенциалами окисления этих металлов в водных растворах на ртутно-пленочном электроде. Пик окисления (в ОФ) цинка наблюдается при $(-0,80)$ В для свинца — $(-0,61)$, для кадмия — $(-0,39)$ В, для меди — $(0,00)$ В и железа — $(0,79)$ (рисунок 2, 3). Потенциалы регистрации АС меди, свинца, кадмия, цинка и железа с использо-

Методом ИВА определили, что цинк извлекается в ОФ на $(85 \pm 4) \%$, кадмий — $(88 \pm 4) \%$ свинец — $(96 \pm 3) \%$, медь — $(95 \pm 3) \%$.

Разработаны перспективные новые способы пробоподготовки образцов для анализа микроэлементов в природных объектах. О перспективности предложенных способов свидетельствует возможность регистрации аналитических сигналов микроэлементов в концентратах расслаивающихся систем вода–производное пиразолоната–твердая органическая кислота как электрохимическими, так и оптическими методами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРОСЕМИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ВА

О.А. Мартынюк, Г.Б. Слепченко, Жаркова О.С.

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Фуросемид относится к сильным диуретическим (салуретическим) средствам, которые запрещены Всемирным антидопинговым агентством с 1988 года. Этот диуретик используется спортсменами в основном для маскировки применяемых анаболических стероидов.

Разработка методики определения микроколичеств фуросемида в моче для клинической, судебной и спортивной медицинской экспертизы является актуальной задачей.

Для определения фуросемида в биологических жидкостях используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), хемилюминесценция. Чаще всего, эти методы трудоемки и требуют применения дорогостоящего оборудования, а также предварительного концентрирования.

В настоящее время широкое применение находят электрохимические методы анализа, которые занимают достойное место среди методов контроля, так как способны обеспечить определение огромного числа как неорганических, так и органических веществ.

Проведены исследования по выбору рабочих условий вольтамперометрического определения фуросемида (рабочий электрод, фоновый электролит, растворитель). Также выбраны условия электроокисления фуросемида: потенциал электролиза (E_3), скорость развертки ($W_{разв.}$), время электролиза ($\tau_{эл.}$). Предварительные исследования показали, что электроокисление фуросемида осложнено как адсорбцией, так, возможно, и дополнительными химическими стадиями и представляет сложный диффузионно-контролируемый процесс с участием более одного электрона.

Таким образом, установлена способность количественного химического определения фуросемида по пикам окисления его на СУ электроде на фоне 0.1 М двузамещенного гидрофосфата натрия.

На основе проведенных исследований предложен метод количественного химического анализа мочи на содержание фуросемида методом дифференциальной вольтамперометрии.

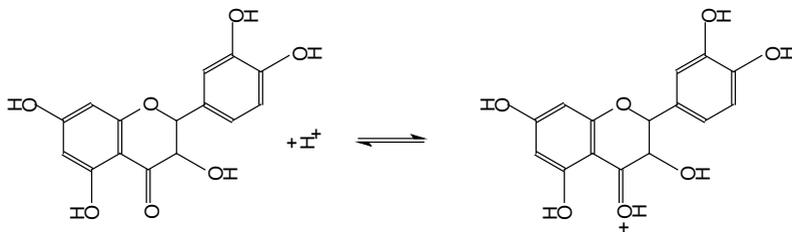
Правильность результатов, получаемых по разработанной методике, была подтверждена методом «введено–найдено».

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА

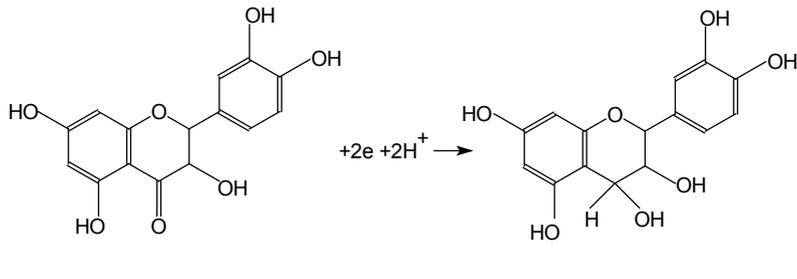
Д.А. Матвеев, Е.А. Арбузова, Н.Ф. Апрелькова, П.Б. Крайковский

*Иркутский государственный университет,
664003 г.Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

Дигидрокверцетин (ДКВ) электрохимически восстанавливается на ртутном каплюющем электроде (РКЭ). На данный процесс оказывает влияние состав фонового электролита. Методом полярографии переменного тока с синусоидальной модуляцией ($\Delta E = 10$ мВ) показано наличие в растворе, в зависимости от pH, двух форм ДКВ: протонированной и непротонированной, восстанавливаемых на РКЭ при различных потенциалах. На фоне изопропанол : ацетатный (фосфатный) буферный раствор (pH = 4.5) = 1:9, на полярограмме появляются два пика: $E_p^I = -1.38$ В и $E_p^{II} = -1.50$ В. Повышение pH буферных растворов приводит к уменьшению величины тока первого пика и увеличению величины тока второго пика со сдвигом в область более отрицательных потенциалов. Аналогичная картина наблюдается, если увеличивать содержание изопропанола в растворе. Повышение содержания изопропанола приводит к снижению коэффициента буферной ёмкости и, наиболее вероятно, концентрации протонов, что понижает количество протонированной формы дигидрокверцетина. Таким образом, в растворе ДКВ имеет место следующее равновесие:



При замене изопропанола более основным растворителем, таким как диметилформамид, наблюдается снижение величины тока восстановления ДКВ и смещению равновесия в сторону образования непротонированной формы ДКВ. Процесс восстановления непротонированной формы ДКВ можно отобразить следующей схемой:



ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В КОНТРОЛЕ ВЫСОКОЧИСТОГО СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА

А.Ф. Москаленко

*Московский государственный институт электронной техники
(Национальный исследовательский технический университет)*

Наличие цинка, кадмия, свинца и меди в синтетическом корунде существенно влияет на электрофизические, оптические и другие параметры приборов в микрооптоэлектронике. Специфика аналитического определения примесного содержания синтетического корунда связана с многокомпонентностью объекта анализа, относительно низким содержанием искоемых примесей и многовариантностью целей оценки.

Требуемая высокая чувствительность методов контроля диктуется отсутствием современных отечественных стандартов на синтетический корунд и изделия из него и необходимостью приближения к международным стандартам чистоты (10^{-6} % против 10^{-3} %, регламентируемых в РФ).

Предмет исследования данного сообщения — метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) применительно к анализу примесей на уровне до 0.1 ppm. Работа является дальнейшим развитием теоретических и экспериментальных исследований коллектива ученых кафедры ОХЭ под руководством д.т.н., проф. Т.И.Хаханиной — специалистов в области методов контроля высокочистых материалов.

Проведен анализ существующих методов контроля синтетического корунда и высокочистых технологических сред. Разработан метод пробоподготовки высокочистого синтетического корунда для анализа мето-

дом инверсионной вольтамперометрии. Впервые разработана концепция и методические приемы инверсионно-вольтамперометрического высокочувствительного экспресс-контроля примесей в высокочистом синтетическом корунде на уровне от 0.1 ppm до 250 ppm. Улучшены метрологические характеристики высокочувствительного экспресс-контроля методом ИВ. Снижена погрешность измерений до 25 % при определении концентраций до 0.1 ppm. Проведена государственная аттестация в Комитете РФ по стандартизации, метрологии и сертификации ГП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» МВИ цинка, кадмия, свинца и меди в пробах синтетического сапфира методом ИВ (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева св.свидетельство №242/137-07).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИБОРНОЛА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

¹Е.Е. Назмутдинова, ¹Е.А. Краснов, ²Е.В. Дорожко, ²Е.И. Короткова

1. Сибирский государственный медицинский университет,

634050 Россия, г. Томск, ул. Московский тракт, 2

2. Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Из группы пространственно-затрудненных фенолов с выраженными антиоксидантными свойствами, не содержащих серы в своей структуре, значительный интерес представляет новый полусинтетический антиоксидант диборнол (4-метил-2,6-диизоборнилфенол), обладающий антитромбогенным и нейропротекторным действием [1].

В литературе отсутствуют данные о его химических свойствах и количественном определении. Поэтому целью наших исследований являлась разработка методики количественного определения диборнола в субстанции и таблетированной лекарственной форме на основе метода инверсионной вольтамперометрии, отличающегося высокой чувствительностью, экспрессностью и селективностью.

В работе использовали рабочий стандартный образец диборнола, образцы шести серий субстанции диборнола, синтезированных в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (чл-корр. РАН Кучин А.В.), таблетки опытного производства «Диборнол 125 мг». Для проведения анализа использовали вольтамперометрический анализатор «ГА-2» («Томьаналит» г. Томск, Россия).

Накопление диборнола проводили на индикаторном платиновом электроде на фоне 0.1 моль/л перхлората натрия в диметилформамиде с последующей регистрацией анодных пиков при постоянно-токовой

форме развертки потенциала от +1.0 до +2.0 В. Концентрацию диборнола в субстанции и таблетированной лекарственной форме определяли методом добавок стандартного образца диборнола, измеряя высоту анодных пиков.

Метрологические характеристики разработанной методики: предел количественного обнаружения составляет 1×10^{-3} моль/л. Относительная ошибка определения: 8 %, область определяемых содержаний диборнола: от 1×10^{-3} моль/л до 3.2×10^{-3} моль/л.

Список литературы

1. Плотников М.Б., Смольякова В.И., Иванов И.С. и др. // Бюлл. эксп. биол. и мед. 2008. Т. 145. № 3. С. 296–298.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г.Б. Недвецкая, В.С. Барнакова, Д.Ф. Кушнарев

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, ул. К.Маркса, 1

Смешанные растворители, один из которых более сольватирующий, представляют особый интерес. Соразтворитель существенно увеличивает полноту растворения исследуемых соединений и продуктов реакции. Константы диссоциации (pK_A) многих органических соединений в чистом ацетоне, смеси ацетон: вода (9:1) достаточно известны. О значениях pK_A фенолов в водно-ацетоновом растворителе (1:1) имеются ограниченные сведения. Объектами исследования служили фенол и его нитропроизводные.

В смешанном растворителе ацетон: вода (1:1) исследованы кислотно-основные свойства 9 полинитро-замещенных фенолов, способом Гендерсона оценены их константы диссоциации. Определение pK_A стандартных (уксусная, салициловая, бензойная, 2,6-динитробензойная) и исследуемых веществ проводили в момент полунейтрализации раствора ($pH = pK_A$). Потенциометр калибровали по водным буферным растворам, учитывая, что в растворителе такого состава погрешность измерения pH составляет 0.2 ед.pK.

Обнаружено, что величины pK_A фенолов в среде ацетон-вода (1:1) значительно понижены по сравнению с водой и зависят от количества, и положения заместителя в ароматическом кольце. Выявлено, что условия титрования в смешанном растворителе лучше, чем в воде, но хуже чем в чистом ацетоне. Показана возможность количественного потенциометрического определения моно и полинитрофенолов в предложенном растворителе. Результаты определения характеризуются высокой внутрилабораторной прецизионностью, коэффициент вариации не превышает 7 %.

Правильность оценена методом «введено–найдено». На основании полученных констант pK_A фенолов в смешанном растворителе (1:1), литературных значений в чистом ацетоне предложены зависимости pK_A фенолов в неводных растворителях от pK_A в воде. Рассчитанные pK_A фенолов, экспериментальные и литературные значения pK_A хорошо совпадают.

Установлена возможность прогнозирования констант диссоциации полинитро- и хлор-замещенных фенолов в воде, ацетоне и в смешанном растворителе (ацетон–вода 1:1), а также в растворителях ДМФА, ДМСО, ПК и АН. Метод может быть рекомендован для стерически нагруженных молекул в растворителях, существенно отличающихся по основности, для токсичных, взрывоопасных и нестабильных соединений, определение pK_A которых представляет значительные экспериментальные трудности.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И ЛИТИЯ АСКОРБАТА

Е.В. Плотников, Е.И. Короткова

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Литиевые соли остаются основным препаратом в терапии биполярных психозов, однако литий имеет небольшое терапевтическое «окно» и при длительном применении может вызывать интоксикацию. Поэтому работа по поиску и синтезу новых соединений лития, позволяющих минимизировать побочное действие, очень актуальна. Мы проводили работу по поиску солей лития, обладающих высокими антиоксидантными свойствами. Основными объектами исследования в данной работе стали соль лития аскорбат (ЛА) и дигидрокверцетин (ДГК). Существует много методик определения антиоксидантной активности. Мы остановились на катодной вольтамперометрии, поскольку модельная реакция, лежащая в основе метода — электровосстановление кислорода — наиболее близка к процессам происходящим в тканях живого организма. Следовательно, полученные результаты в системе *in vitro* должны коррелировать с эффективностью этих препаратов *in vivo*.

Определение антиоксидантной активности ЛА, ДГК и их смеси проводилось с помощью анализатора АОА-1 (ООО «Полиант», Томск). Процесс протекает на катоде (ртутно-пленочный электрод) в несколько стадий с образованием активных форм кислорода ($O_2\cdot$, $HO_2\cdot$ и др.). АФК в избыточном содержании в живом организме оказывают повреждающее действие

на мембраны клеток. В экспериментальном растворе исследуемые антиоксиданты реагируют с АФК, снижая их концентрацию и пропорционально уменьшая ток электровосстановления кислорода на вольтамперограммах.

В ходе работы было исследовано три образца: ДГК 0.05 мг/мл; ЛА 0.1 мг/мл; смесь ДГК-ЛА (25/75 %) 0.1 мг/мл. Активность образцов оценивалась при с помощью кинетического критерия, K [мкмоль/(л мин)], который отражает количество кислорода и его радикалов, прореагировавших с антиоксидантами за 1 мин. Полученные результаты показали, что наибольшей активностью (K) обладает смесь ДГК-ЛА ($K = 1.62$ мкмоль/л мин), при этом для ДГК $K = 0.6$ мкмоль/(л мин), а ЛА $K = 1.25$ мкмоль/(л мин).

Таким образом, изученные вещества в смеси проявляют синергетический эффект, по активности превосходя показатели каждого компонента в отдельности, что позволяет рассматривать именно композиции на основе этих компонентов, как наиболее перспективные для практического применения в клинике.

ФИЗИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОБУ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова, Л.Д. Свинцова

Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Вольтамперометрический анализ веществ на содержание примесей токсичных элементов — многостадийный процесс, наиболее длительной стадией которого, вносящей основную долю погрешности в результаты анализа, является пробоподготовка. Традиционным способом является химическое озоление в присутствии окислителей [1], однако, оно вносит дополнительные примеси, длительно во времени и приводит к потере легколетучих определяемых элементов [2]. Для ускорения пробоподготовки используют наложение внешних физических воздействий, таких как воздействие ультразвука (УЗ), электрического тока, поля высокой частоты (ВЧ), микроволнового излучения (МВ), ультрафиолетового облучения (УФ), сочетание УЗ с УФ и лазерной обработки [3, 4].

В работах [5–10] показано, что при фотохимической обработке проб *in situ* происходит одновременно устранение мешающего влияния органических соединений, кислорода и других окислителей. В присутствии муравьиной кислоты или фотоактивных комплексов железа (III) происходит дезактивация растворенного кислорода [6, 8, 10], фотовосстановление окислителей [9], мешающих анализу, что приводит к уменьшению величины остаточного тока, следовательно, устраняет-

ся искажение аналитического сигнала элемента, уменьшается величина предела обнаружения элемента и сокращается время анализа. Одновременно происходит деструкция синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В работах [11, 12] применено УЗ-поле на пробу в режиме *in situ*. Показано увеличение скорости дезактивации кислорода, что связано как с механическими процессами всхлapyвания пузырьков, так и с участием кислорода в химических реакциях рекомбинации с радикалами, образующимися в результате этого воздействия. Авторы предполагают, что в результате кавитационных процессов ускоряется также процесс десорбции ПАВ с поверхности электрода, что увеличивает его активную площадь и приводит к снижению предела обнаружения.

Авторами [13] применено ВЧ-поле на пробу в режиме *in situ*. Показано, что в результате его воздействия происходит устранение мешающего действия ПАВ на аналитический сигнал свинца, как предполагают авторы, за счет изменений состава электрохимически активных частиц и строения границы раздела электрод–электролит. Рассмотрена [14] возможность применения высокочастотного электромагнитного поля для устранения влияния ПАВ на величину аналитического сигнала определяемых элементов.

В работе [15] впервые обнаружен эффект увеличения аналитического сигнала свинца в присутствии бутилового спирта до исходного значения в результате воздействия лазерного излучения малой мощности (4 мВт, с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм) на систему индикаторный ртутно-пленочный электрод и исследуемый раствор. Эффект достигается за счет ускорения процессов десорбции ПАВ с поверхности электрода в раствор в результате возбуждения колебаний адсорбированной молекулы. Изучено [16] влияние лазерного излучения малой мощности на десорбцию ПАВ с поверхности ртутно-пленочного электрода. Обнаружен не только эффект лазерной десорбции, но и «гиперэффект». На примере Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} проведено сравнение эффекта лазерной десорбции при их вольтамперометрическом определении.

Предварительную электрохимическую пробоподготовку (ПЭХО) водных проб однополупериодным током плотностью 1.2–1.4 А/дм² авторы [17–21] проводили в анодной камере проточного или непроточного мембранных электролизеров для ИВ анализа вод различного состава. В результате ПЭХО уменьшается мешающее влияние электрохимически неактивных комплексных соединений токсичных металлов с гумино-

выми и фульвокислотами [20] и ПАВ [21]. Эффект достигается за счет суммарного действия окислителей, кислотности среды (рН 2.5–1.5), повышенной температуры (25–40 °С) и силового воздействия переменного электрического поля электродов [20]. По мнению авторов, уменьшение влияния синтетических ПАВ на аналитические сигналы Cd, Cu, Pb может быть связано либо с их деструкцией до неадсорбирующихся частиц, либо с временным изменением состояния системы проба–индикаторный электрод [22].

Таким образом, при наложении внешних физических воздействий на пробу в процессе пробоподготовки или на пробу в режиме *in situ* получены положительные аналитические эффекты, такие как сокращение времени анализа, улучшение воспроизводимости аналитических сигналов элементов, восстановление линейности их градуировочных графиков, увеличение их коэффициентов чувствительности.

Список литературы

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. — 432 с.
2. Ригин В.И., Качин С.В., Наумова М.Н. Унификация подготовки пробы при концентрировании микроэлементов в анализе поверхностных вод // Журн. аналит. химии. — 1988. — Т.43, №5. — С. 814–818.
3. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Дерябина В.И. Пробоподготовка пищевых и биологических объектов при вольтамперометрическом определении неорганических примесей (обзор) // Заводская лаборатория. — 2004. — Т.79, №7. С. 3–17.
4. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н., Сидорова Л.П. Применение внешних физических полей для интенсификации аналитических процессов (обзор) // Днепрпетровск. — 1991. — 13 с.
5. Захарова Э.А. Применение фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе // Материалы симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии». Томск: Изд-во ТПУ, — 2000. — С.85–100.
6. Хустенко Л.А., Захарова Э.А. и др. Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом ИВА // Заводская лаборатория. — 1991. — Т.57, №8. — С. 1–4.
7. Golimovski J., Golimovski K. UV photooxidation as a pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples // Analytica chimica acta. — 1996. —V. 325. — P. 111–133.
8. Захарова Э.А., Мокроусов Г.М., Волкова В.Н., Лисецкий В.Н. Дезактивация растворенного кислорода УФ-облучением в растворах карбоновых солей и кислот // Журн. аналит. химии. — 1983. — Т.38, №9. — С. 1584–1586.

9. Даниэль Л.Я., Захарова Э.А. Фотохимический способ устранения мешающего влияния окислителей в методе инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. — 1991. — Т.46, №6. — С. 1136–1141.
10. Захарова Э.А., Князева Е.П. Даниэль Л.Я. Применение фотоактивных комплексов железа (III) для дезактивации кислорода в вольтамперометрических методах анализа // Журн. аналит. химии. — 1990. — Т.45, №1. — С. 88–93.
11. Simon Floate, Joanna L. Hardcastle, Eric Cordemans, Richard G. Compton A sonotrode for electroanalysis: the determination of copper in passivating media // The Analyst. — 2002. — V.127, №8. — P. 1094–1099
12. Шелковников В.В. «Интенсификация пробоподготовки природных объектов под воздействием СВЧ-поля, УФ-излучения, ультразвука и их сочетания с целью определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии» Дисс. ...канд. хим. наук. Томск: 1994. 182 с.
13. Ивонина Т.С., Стась И.Е., Васильева О.А. Определение свинца в присутствии бутилового спирта на стеклографитовом и ртутно-пленочном электродах методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. — 2004. — Т.70, №8. — С. 17–21
14. Ивонина Т.С., Стась И.Е., Шипунов Б.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на десорбцию ионов тетрабутиламмония с поверхности ртутно-пленочного электрода. //Аналитика и контроль. — 2009. — Т.9, №4. — С. 371–376.
15. Шипунов Б. П., Бондарь Т.А. Изучение лазерностимулирующей десорбции ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии // Химия и хим. технология. — 2004. — Т.47, №8. — С. 101–105.
16. Пельганчук Т.А., Шипунов Б.П., Орехова Н.А., Образцова Е.Ю. Исследование влияния низкоинтенсивного лазерного излучения на поведение некоторых ионов тяжелых металлов в присутствии ПАВ методом инверсионной вольтамперометрии //Ползуновский вестник. — 2008. — №3. — С.158–161.
17. Свинцова Л.Д., Каплин А.А. Электрохимическая пробоподготовка при определении ртути и мышьяка в природных водах // Заводская лаборатория. — 1991. — Т.5, №8. — С. 7–9.
18. Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н. Расширение возможностей применения метода инверсионной вольтамперометрии в анализе объектов окружающей среды с электрохимической пробоподготовкой // Заводская лаборатория. — 2001. — Т.67, № 11. — С. 11–15

19. Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н. Электрохимическая пробоподготовка при инверсионно-вольтамперометрическом определении токсичных металлов в природных водах, влияние активной среды на выделение кадмия, свинца, меди из комплексных соединений с гуминовыми и фульвокислотами // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т. 48, № 3. — С. 1450–1457.
20. Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н. Электрохимическая пробоподготовка при инверсионно-вольтамперометрическом определении кадмия, свинца, меди на фоне поверхностно-активных веществ // Журн. аналит. химии. — 1997. — Т. 52, №9. — С. 917–922.
21. Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д. Электрохимическая активация водных сред как основа пробоподготовки в инверсионно-вольтамперометрическом анализе объектов окружающей среды // Материалы симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии». Томск: Изд-во ТПУ, — 2000. — С.193–207.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИВА-МЕТОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕРЫ В ЛЕГИРОВАННОМ СЕЛЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

¹*Е.И. Сачкова*, ²*Э.В. Горчаков*, ¹*Т.Д. Малиновская*

1. *ОСП «Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета»
634050 Россия, г. Томск, пл. Ново-Соборная, 1*
2. *Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Моноселенид галлия (GaSe) является представителем широкого класса полупроводниковых слоистых соединений $A^{IV}B^{VI}$ и используется в качестве базового материала для создания на его основе различного типа фоточувствительных структур. На основе моноселенида галлия созданы солнечные элементы, высокоэффективные фотодиоды, устройства для генерации и детектирования терагерцового излучения. Не смотря на широкую область применения, селенид галлия обладает недостатком — низкий показатель твердости. Для улучшения механических свойств селенида галлия и сохранения его оптических характеристик последний легируют различными примесями (In, S, Te, Al и др.). Однако процентное содержание и характер распределения примесей в кристалле GaSe остаются не выясненными. Поэтому возникает необходимость в разработке методик

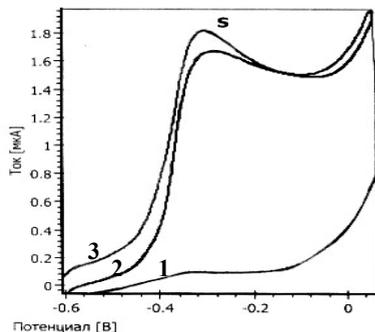


Рис. 1. Вольтамперные кривые раствора Na_2S и образца S/GaSe (10 %): 1 — фон; 2 — образец; 3 — Na_2S

физическими свойствами. Данный материал не может быть использован в качестве рабочего электрода, поскольку представляет собой слоистую структуру. Поэтому была предпринята попытка определения серы с использованием графитового электрода. Суть метода заключалась в том, что наконечником графитового стержня водили по поверхности образца, а затем графитовый электрод опускали в измерительную ячейку и снимали вольтамперную кривую на полярографе ПУ-1. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор хлорида калия, скорость изменения потенциала составляла 25 мВ/сек. Однако на вольтамперной зависимости прослеживался только пик галлия, отвечающий за реакцию: $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^0$.

Другая методика определения серы в GaSe заключалась в контактировании ртутной капли с поверхностью анализируемого образца в течение 1–2 минут. Ртуть в виде капли осаждали электролитически из раствора нитрата закиси ртути при токе 30 мА и времени 2 мин на торец серебряной проволоочки, являющейся подложкой ртутно-сферического электрода, с помощью которого предварительно была зарегистрирована вольтамперная кривая в фоновом электролите [3]. Однако на вольтамперных кривых прослеживался четкий пик галлия и размытый пик совместного присутствия селена и серы.

Вышеуказанные методики не позволили получить достоверное значение содержания серы в анализируемых образцах. Поэтому была предпринята попытка определения серы в легированном селениде галлия с применением ртутно-пленочный электрода в качестве рабочего электрода.

инструментальных методов анализа, которые позволили бы восполнить данный пробел. Одним из таких методов является вольтамперометрический, поскольку обладает рядом преимуществ: экспрессность, доступность, простота и невысокая погрешность результатов измерений [1, 2].

В настоящей работе рассматривается возможность применения этого метода для определения серы в легированном селениде галлия.

Сложность определения серы в селениде галлия обусловлена его

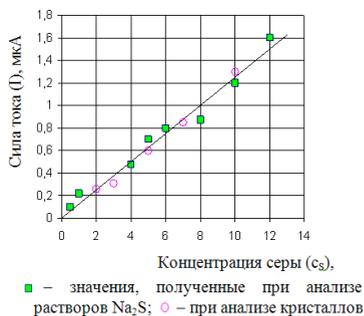


Рис. 2. Калибровочный график раствора Na₂S и образцов S/GaSe, с различным содержанием серы.

до 0.05 В. Рабочий электрод был ртутно-пленочный электрод, электрод сравнения — хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором хлорида калия (KCl). В качестве фона использовали 1 М раствор муравьиной кислоты. Электрохимическое определение вели при УФ облучении анализируемых растворов на стадиях накопления и растворения.

На вольтамперной кривой анализируемого образца наблюдается наличие пика при -0.3 В (рис. 1), который отвечает реакции растворения сульфида-ионов (S^{2-}): $S^{2-} + Hg - 2\bar{e} = HgS$.

Для достоверности полученного аналитического сигнала, отнесенного к сигналу определяемой серы, готовили раствор сульфида натрия ($c = 0.02$ моль/л). Вольтамперную кривую приготовленного раствора снимали при тех же условиях, что и анализируемый образец. Как видно из рисунка 1, пики серы сульфида натрия и определяемого объекта симметричны. Следовательно, для количественной оценки серы при анализе легированных кристаллов селенида галлия можно использовать калибровочный график (сила тока–концентрация серы) сульфида натрия, построенный из обработки вольтамперных кривых растворов сульфида натрия различных концентраций (рис. 2).

На рис. 2 помимо данных, полученных при анализе растворов сульфида натрия различных концентраций, приведены результаты анализа легированных кристаллов GaSe, с содержанием серы 2, 3, 5, 7 и 10 %. Из приведенных данных видно, что экспериментальные данные по растворам и кристаллам хорошо согласуются. Таким образом, при количественной оценке серы в легированных кристаллах GaSe можно использовать калибровочные графики раствора сульфида натрия.

Перед началом проведения электрохимического определения образец сплавляли с гидроксидом натрия (NaOH) в соотношении 1:5. Полученный сплав растворяли в 20 мл 1 М раствора NaOH. Для получения аналитического сигнала использовали аликвоту 0.02 мл.

Вольтамперные кривые снимали на анализаторе ТА-4 с программным обеспечением, потенциал накопления и время составляли -1.0 В и 120 с, соответственно. Скорость развертки составляла 50 мВ/с. Вольтамперограммы фиксировали в интервале от -0.6

В качестве объекта исследования был выбран образец с 10 % S/GaSe. Согласно вольтамперным данным содержание серы в исследуемом объекте составило 9.38 %.

Для проверки полученных данных проводили сравнительный анализ количества серы в GaSe (образец 10 % S/GaSe.), определенных вольтамперометрически и с использованием рентгеновского микроанализа (EPMA), выполненного на сканирующем микроскопе JEО 1430. Согласно вольтамперным данным содержание серы в исследуемом образце составило 9.38 %, а согласно данным EPMA содержание серы в этом же образце — 9.53 % Таким образом, расхождение результатов составило 0.15 %

Таким образом, выбранная методика вольтамперометрического определения серы в легированном селениде галлия позволяет получить достоверные результаты при количественной оценке легированной добавки.

Список литературы

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 239 с.
2. Захарчук Н.Ф., Смирнова Т.П., Белый В.И., Юдевич И.Г. Вольтамперометрия твердых фаз в исследовании состава поверхности полупроводников//Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука. 1984. Ч.2. С.143.
3. Мокроусов Г.М., Князева Е.П., Волкова В.Н., Алифанова И.А. Новые возможности ртутного электрода в фазовом анализе поверхности твердых тел (арсенида галлия)// Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 9. С. 1013–1016.

ВОЗМОЖНОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

***Г. Б. Слепченко, Э. А. Захарова, В. М. Пичугина, О. Г. Филичкина,
Е. Г. Черемпей, Н. П. Пикула, Т. И. Шукина, Н. М. Дубова***
*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Контроль за содержанием токсичных (уран, ртуть, мышьяк, кадмий и др.) и жизненно важных (медь, селен, йод и т. д.) микроэлементов в биологических объектах является важной актуальной задачей. Эти элементы поступают в организм человека с продуктами растительного и живот-

ного происхождения, с питьевой водой, с синтезированными биологически активными добавками, а в раннем детстве с грудным молоком матери. Для контроля содержания микроэлементов в сложных биологических системах требуется сочетание высокой селективности и чувствительности определения. К таким методам относятся электрохимические методы анализа и, прежде всего, методы вольтамперометрии.

Авторами предложены условия измерений определяемых элементов: цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, железа, никеля, ртути, мышьяка, урана, селена, иода. В процессе предварительных исследований обоснован выбор индикаторных электродов, фоновых электролитов и режимов регистрации аналитических сигналов определяемых элементов. В выбранных оптимальных условиях регистрации аналитических сигналов градуировочные зависимости тока каждого элемента от его концентрации линейны, что позволяет использовать метод добавок стандартных растворов для определения концентрации элементов в пробах. Проведены исследования по переводу микроэлементов из проб в электрохимически активную форму. Электроактивными формами для вольтамперометрического измерения элементов являются элементы со следующими степенями окисления: Zn (2+), Cd (2+), Pb (2+), Cu (2+), Mn (2+), Fe (3+), Ni (2+), Hg (2+), As (3+), U (6+), Se (4+), I⁻. Разработаны алгоритмы методик количественного химического анализа различных видов биологических объектов: моча, кровь, волосы, грудное молоко, штаммы опухолевых клеток. Представлены сведения о предварительной подготовке проб биоматериалов, условиях устранения мешающего влияния матрицы пробы, условиях измерения аналитических сигналов определяемых элементов методами вольтамперометрии и экспериментальные результаты по оцениванию метрологических характеристик разработанных методик анализа.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ПРЕМИКСАХ, БАД МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

*Г.Б. Слепченко, Н.М. Дубова, В.М. Пичугина, О.Г. Филичкина,
М.О. Андропов В.В. Павлик.*

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Чрезвычайно важен контроль за поступлением селена в организм человека, а следовательно его определение в биологических пробах, лекарственных препаратах, пищевых продуктах, БАД и других объектах.

Перспективными методами анализа являются электрохимические методы: вольтамперометрия, амперометрическое титрование (АТ). В литературе известны методики определения селена методом ИВ и условия определения селена АТ с использованием различных титрантов. Однако методики определения селена в премиксах, БАД, пищевых продуктах, являющимися достаточно сложными с точки зрения анализа объектами, методом АТ в литературе не приводятся.

Целью настоящих исследований являлось установление оптимальных условий определения селена (IV) методом АТ, разработка методики определения его в БАД, премиксах.

В основе определения селена (IV) использована реакция селена с избыточным количеством тиосульфата натрия. Остаток тиосульфата натрия оттитровывали раствором иода с последующей регистрацией диффузионного тока восстановления иода на платиновом электроде при постоянном потенциале $E = 0.25$ В в 0.1М растворе HCl. Установлен диапазон определяемых концентраций селена (IV) от 1×10^{-5} до 1×10^{-7} моль/л. Установлено, что ионы меди, железа оказывают мешающее влияние в соотношении 1:1, оксалат ионы в 100 кратном избытке, сульфит ионы в 5-ти кратном избытке, сульфид ионы в 2-х кратном избытке. При разработки методики определения селена в БАД использована пробоподготовка, рекомендуемая при определении его методом ИВ, с применением мокрого и сухого озонения. Устранение мешающего влияния железа, присутствующего в БАД, устраняли, применяя маскирующее действие F^- иона на Fe^{3+} .

Оценка правильности методики проведена методом «введено–найденно», а также сравнением результатов с результатами метода ИВ. Погрешность определения не превышала 10–15 %.

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*Г.Б. Слепченко, Ю.А. Акенеев, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова,
Е.С. Моисеева, О.А. Мартынюк*

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Проведен литературный обзор более 300 публикаций за последние 5 лет методов определения органических веществ в биологических объектах и лекарственных препаратах. Стандартными методами являются спектрофотометрические и хроматографические. Несмотря на бесспорное лидерство этих инструментальных методов, для определения органических

веществ в объектах медицинской диагностики в последние годы все чаще используют электрохимические методы. Отмечено применение электрохимических методов анализа в контроле различных биологических проб (кровь и ее фракции, моча, мышечные ткани, волосы и др.), лекарственных средств (таблетки, капсулы, инъекции и др), используемых для медицинской диагностики, мониторинга и контроля за состоянием здоровья людей и животных, а также пищевых продуктов. Широкий спектр лекарственных препаратов, определяемых электрохимическими методами, составляют противомикробные, противовирусные, противопаразитарные средства; препараты, применяемые для лечения онкологических заболеваний; средства, регулирующие метаболические процессы, действующие на нервную и сердечно-сосудистую систему, на периферические нейромедиаторные процессы и др. Большое внимание уделяется определению антибиотиков левомицитинового, пенициллинового, тетрациклинового, аминогликозидного рядов, антибиотиков группы карбопенемов, цефалоспоринов и др. Пределы обнаружения указанных веществ составляют от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Хотя круг веществ, определяемых (особенно различных лекарственных препаратов) электрохимическими методами, достаточно широк, во многих случаях речь идет о выборе условий определения тех или иных веществ, а не о разработке конкретных методик анализа реальных объектов.

Целью работы является выбор условий определения ряда органических веществ — антибиотиков (азитромицин дигидрат, бацитромицин, тетрациклин и др.), флавоноидов (гесперидина и др.) и др., изучение их электрохимического поведения и разработка вольтамперометрических методик анализа лекарственных препаратов и биообъектов на содержание указанных органических веществ.

Получены вольтамперные кривые восстановления и окисления указанных веществ, которые регистрировались на электродах различных типов (ртутно пленочном и стеклоуглеродном электродах), в различных режимах регистрации вольтамперограмм (линейном и дифференциально импульсном), при различной скорости изменения потенциала. Для количественного определения указанных антибиотиков рекомендован соответствующий вариант вольтамперометрии. В методе используется предварительное электрохимическое или адсорбционное концентрирование определяемого компонента раствора на поверхности рабочего индикаторного электрода с последующим электрохимическим растворением полученного концентрата. Для контроля селективности выделения подбирается наиболее эффективный состав фонового электролита и значение потенциала предварительного электролиза.

Для выполнения измерений при определении органических веществ выбраны рабочие фоновые электролиты, потенциалы электролиза, время

электролиза (20–90 с), скорости изменения потенциалов (20–50 мВ/с) и оптимальные значения pH исследуемых растворов.

В работе были также рассмотрены вопросы теории процессов разряда ионизации органических веществ, сделана их опытная проверка. Выполнены квантово-химические расчеты, которые позволили предложить наиболее вероятный механизм электрохимического превращения азитромицина дигидрата на стеклоуглеродном электроде. На основании полулогарифмических зависимостей, а также используя математическую модель, предложенную по результатам квантово-химических расчетов, были получены основные кинетические параметры процесса окисления азитромицина и бацитромицина.

Установленные физико-химические закономерности позволили разработать методики количественного химического анализа лекарственных препаратов и биообъектов на содержание ряда органических веществ.

При определении содержания антибиотиков как основного компонента в лекарственных препаратах (таблетки, капсулы, вакцины и др.) требуется высокая точность измерения при значительных концентрациях антибиотиков в подготовленных растворах. В этом случае не требуется предварительного выделения антибиотиков и отделения сопутствующих веществ. Методика состоит в разведении проб лекарственного препарата с последующим вольтамперометрическим определением содержания антибиотика.

При определении содержания органических веществ как примесного компонента в биологических объектах (моча, кровь, ткани и др.) требуется определение их микроконцентраций и устранение мешающих компонентов матрицы пробы. В этом случае применяли методы «мягкой» обработки проб. Матрицу отделяли путем гидролиза и высаливания белков с последующим их отделением центрифугированием или фильтрованием.

Определены и оценены метрологические характеристики разработанных методик количественного химического анализа: диапазон измерений, линейность, предел определения, чувствительность, правильность, прецизионность (повторяемость и воспроизводимость) результатов измерений.

Показатели правильности предложенных методик оценивались с использованием стандартных образцов, высокочистых веществ, по методу введено-найдено и путем сравнения с результатами, полученными по стандартной методике. Значения характеристик погрешности результатов анализа определены расчетным способом по установленным значениям характеристик случайных и систематических составляющих погрешности результатов анализа.

Значения среднеквадратических отклонений воспроизводимости определения антибиотиков в таблетках, капсулах, глазных каплях, инъ-

екционных растворов не превышают 6 % отн., а в пробах мочи, крови, мышечных тканей — 14 % отн. Значения характеристик систематических погрешностей всех разработанных методик не превышают 4 % отн.

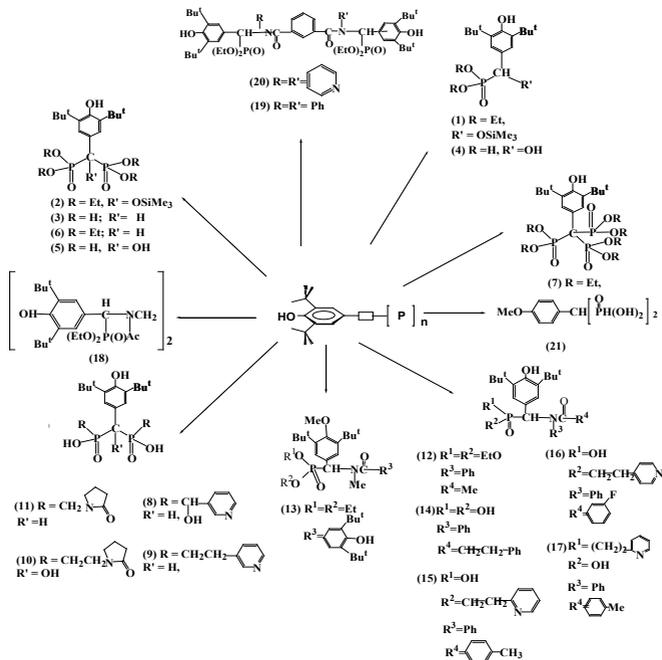
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФОСФОНАТОВ С 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

¹В.Ю. Тюрин, ²А.В. Долганов, ¹Ву Яохуань,
¹А.А. Прищенко, ¹Е.Р. Милаева

1. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д.1, стр.3

2. Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва, 119991, ул.Вавилова, д.28

Изучены редокс-свойства новых перспективных антиоксидантов, фосфорсодержащих производных 2,6-ди-трет-бутилфенола методом ЦВА.



Предложены схемы окисления и восстановления данных соединений. Антиоксидантная активность данных фенолов изучена по скорости отрыва атома водорода в реакции со стабильным радикалом 2,2,-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся с использованием метода ЦВА. Показано, что все изученные соединения является эффективными антиоксидантами. Результаты, полученные с использованием электрохимического ДФПГ-теста и на биологических объектах, коррелируют между собой.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-03-00743, 08-03-00282.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ АНИЛИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, П.Д. Халфина

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
650043, г. Кемерово, Красная, 6*

Основной проблемой при использовании твердых электродов в вольтамперометрии является неоднородность поверхности, влияющая на реакционную и адсорбционную способности, которые могут регулироваться электрохимической обработкой (ЭХО) с использованием внешнего источника тока и электролита определенного состава. Настоящая работа посвящена изучению электроаналитических свойств стеклоуглеродных электродов (СУЭ) после ЭХО на примере ВА-определения анилина и аскорбиновой кислоты (АК).

Модификация СУЭ электролизом в КОН+ацетон не приводит к изменению цвета поверхности, поры визуально сглаживаются, поверхность становится глазурированной. На ВА-кривых анилина, зарегистрированных на СУЭ, наблюдаются аналитические сигналы при потенциалах $E_1 = 0.30$ и $E_4 = 0.88$ В. Поверхность стеклоуглеродного электрода после электрохимической модификации в HNO_3 +ацетон приобретает коричневатый оттенок, поверхность сглаживается. При использовании СУЭ наблюдается фоновая пикообразная волна в области потенциала ~ 0.0 В. Высота волны растет при повторных регистрациях, что затрудняет измерение аналитического сигнала анилина при $E_1 = 0.30$ В. Таким образом, модификация СУЭ в растворе КОН с добавлением ацетона приводит к улучшению электроаналитических свойств электрода.

При ВА-определении АК электрохимическая обработка СУЭ в водных растворах КОН или HCl в присутствии ацетона аналитическим сигналом АК можно считать пики при потенциалах $E = 0.68$ и $E = 0.61$ В, соответственно. Электрохимическая модификация СУЭ в HCl+ацетон по сравнению с ЭХО в КОН+ацетон увеличивает чувствительность ВА-определения АК, но при этом сужает область определяемых концентраций.

Электрохимическая модификация приводит к изменению электроаналитических свойств СУЭ, проявляющихся в наклоне ВА-кривых, рабочей области потенциалов, наличии собственных фоновых пикообразных волн, отличии первых ВА-кривых от последующих, чувствительности определения и рабочей области концентраций. Варьирование условий ЭХО позволяет оптимизировать ВА-определение органических соединений.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В СОЗДАНИИ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ МИКРО- НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

С.Ю. Хаханин

*Московский государственный институт электронной техники
(Национальный исследовательский технический университет)*

Развитие новых поколений высокоэффективных химико-технологических процессов, включая электрохимические и электро-мембранные, должно полностью изменить лицо химической технологии как самостоятельной области науки и как сферы материального производства. Химия, как никакая другая область, представляет множество принципиальных возможностей и путей решения любой конкретной технологической задачи.

Электрохимические технологии переживают сейчас за рубежом своеобразный ренессанс, и это не случайно: они позволяют осуществить химические процессы с высокой и регулируемой скоростью, высоким КПД, селективностью, глубиной и локализацией, практически недостижимыми при использовании обычных окислительно-восстановительных процессов. Электрохимические процессы легко поддаются автоматизации.

Основная черта новой технологической идеологии — это научный системный подход, рассматривающий в единстве физико–химический, физико–математический, инженерно–технический, экономический, экологический и социальный аспекты организации производства.

Исследования, проводимые на кафедре ОХЭ, нацелены на создание малостадийных (в идеале одностадийных) надёжных, безопасных, малоэнергоёмких, высокопроизводительных и экономичных, непрерывных и безотходных технологических процессов обработки поверхности полупроводниковых структур в производстве электронной компонентной базы.

Генеральная концепция экологически чистой химии состоит в следовании концепции безотходных технологий – комплекса знаний, методов и средств, обеспечивающих потребности человека путем наиболее рационального использования природных ресурсов и энергии, не нарушающего экологического равновесия.

Безотходные технологии следует рассматривать скорее как перспективу, к которой надо стремиться, создавая любой технологический процесс, а не как сегодняшнюю реальность.

Показано, что электрохимический синтез обладает несомненными преимуществами, включающими одностадийность, возможность реализовать в неравновесных условиях уникальные, неосуществимые другими методами процессы; возможность получения неорганических защитных оксидных слоев и пленок; малая инерционность; возможность легкой автоматизации и управления. Более острая и широкая промышленная реализация электрохимического синтеза и безотходной технологии очистки поверхности на его основе означала бы важнейший психологический сдвиг в творческих концепциях химиков, инженеров и проектантов.

Особенностью электромембранных процессов являются малая энергоёмкость, безреагентность, проведение их, как правило, при температуре окружающей среды и сравнительно невысоких давлениях, простота конструкций и обслуживания установок, возможность их полной автоматизации, простота масштабирования.

Работами, проводимыми на кафедре ОХЭ, установлены закономерности электрохимического синтеза активных сред, включающих сильные окислители (Cl_2 , ClO^- , H_2O_2) и комплексанты F^- , Cl^- , CN^- , определяющие основные механизмы разложения труднорастворимых соединений для анализа.

Завершено аппаратурное и методическое оформление приемов пробоподготовки электролита в катодном и анодном режимах, реализуемые в оригинальных конструкциях электрохимических ячеек для снижения пре-

дела обнаружения элементов до $n \times 10^{-10} \div n \times 10^{-11}$ г/мл и повышения решающей способности методов анализа.

Установлены закономерности электрохимического синтеза растворов состава $\left({}^{*акт.} H_2SO_4 + C_{\sum_{окисл}} \right)$, очистки и рекуперации, включающих сильные окислители: $H_2S_2O_8$, H_2O_2 , H_2SO_5 , высшие полиокиси гомологического ряда H_2O_n (где, $n \geq 2$), озон, атомарный кислород и другие кислородсодержащие радикалы, определяющие основные механизмы очистки поверхности полупроводниковых структур.

Осуществлены аппаратурная реализация процессов электрохимического синтеза и системы контроля параметров рекуперации реагентов состава $\left({}^{*акт.} H_2SO_4 + C_{\sum_{окисл}} \right)$, включающей многоэлементный ИВ экспресс-анализ неорганических загрязнений, анализ органических загрязнений (Σ_{COY}) и анализ компонентного состава $C_{\sum_{окисл}} = C_{H_2S_2O_8} + C_{H_2SO_5} + C_{H_2O_2}$.

Разработаны технологические процессы обработки поверхности полупроводниковых структур в электрохимически синтезированных растворах состава $\left({}^{*акт.} H_2SO_4 + C_{\sum_{окисл}} \right)$, их очистки и рекуперации. Осуществлена аппаратурная реализация безотходных технологий.

Безотходные технологии очистки поверхности полупроводниковых структур — это качественно новые экологически безопасные ресурсосберегающие технологии производства в современной микро наноэлектронике, в которых повышенные требования к анализу, обусловлены малыми количествами определяемых загрязняющих примесей (на уровне 1–10 ppb) и сложными анализируемыми системами (а именно, электрохимически синтезированными растворами).

Безотходные технологии привели к развитию специализированной аппаратуры, новой методологии и в связи с этим, к выделению отдельной области — контролю чистоты материалов и параметров рекуперации высокочистых сред.

В связи с вышесказанным, основными направлениями исследований являлись: разработка и создание аналитических методов и средств, обеспечивающих как экспрессный высокочувствительный контроль высокочистых веществ, используемых в микроэлектронном производстве электронной компонентной базы, так и систем регенерирования отработанных растворов реагентов.

Новые требования к анализу реагентов рекуперации, обусловленные малыми количествами определяемых загрязняющих примесей (на уровне 1–10 ppb) и сложными анализируемыми системами привели к развитию новых направлений: разработке системы мониторинга параметров рекуперации безотходных технологий очистки поверхности, созданию высокочувствительной аналитической аппаратуры и разработки методологии экспресс-контроля примесного состава.

Для увеличения эффективности системы мониторинга безотходных технологий очистки поверхности материалов микро нанoeлектроники усовершенствована измерительная аппаратура.

Созданы приборы, позволяющие определять следовые количества определенных соединений в сложных смесях реагентов рекуперации.

Главными задачами исследования являются: увеличение чувствительности, скорости, селективности и точности измерений, эффективности разделительных операций, представительности пробоотбора и скорости обработки результатов.

ВОЗМОЖНОСТИ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

А.А. Хвощевская, Л.Д. Власкина
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Аналитическая химия как прикладная наука создает количественную основу для фундаментальных исследований и практических разработок в геологии, гидрогеологии, гидрогеохимии и пр. Ее данные обеспечивают:

- Современный уровень геологического картирования;
- Прогноз, поиски и разведку месторождений полезных ископаемых;
- Количественную оценку прогнозных ресурсов и запасов;
- Оценка экологического состояния окружающей среды;
- Мониторинг состояния и изменения качества окружающей среды.

В арсенале современной аналитики имеется широкий комплекс аналитических методов, методический аппарат и современный парк аналитического оборудования. К числу наиболее популярных методов можно отнести атомно-эмиссионную спектрометрию и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Их достоинствами является

экспрессность, высокая чувствительность и вместе с тем возможность одновременного определения до 70 элементов.

В настоящее время в области практической гидрогеологии и гидрогеохимии, наряду с указанными выше методами, более широкое применение имеет метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Высокая чувствительность метода и надежность получаемых данных позволяют иметь информацию о кларковых уровнях содержаний таких элементов как Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, As, Mn, I, Hg и др. в природных водах различной минерализации от ультрапресных (20 мг/дм^3) до сверх крепких рассолов (600 г/дм^3). Вместе с тем при выполнении эколого-геохимических исследований методом ИВА возможно определение указанных элементов в содержаниях на уровне ПДК и выше.

Сравнительный анализ представленных методов показал, что метод ИВА более предпочтителен при получении геохимической информации, в связи с получением хорошо воспроизводимых данных, обозначенных элементов на уровне предела обнаружения, возможности варьирования условиями анализа и простота аппаратурного наполнения метода.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В ЭКОЛОГИИ

М.С. Чемерис

*Новосибирский государственный аграрный университет
630039 г. Новосибирск, ул. Добролюбова 160*

Одним из основных факторов неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду является ее химическое загрязнение. Одним из значительным источником загрязнения являются осадки городских сточных вод. Накапливаясь вблизи очистных сооружений на иловых площадках, осадки формируют крупные очаги загрязнения. В виду отсутствия исчерпывающей информации о влиянии осадков на свойства почв, качество и продукционную способность сельскохозяйственных культур, на аккумуляцию и распределение в почве и растениях в России перерабатывают около 10 % осадков сточных вод.

Поэтому один из важнейших аспектов проблемы — разработка приемов контроля за загрязнением агроценоза микроэлементами, в том числе тяжелыми металлами (ТМ) методами инверсионной вольтамперометрии с использованием аналитического оборудования ТА-7. Для оценки интенсивности накопления ТМ в почве и растениях в данной работе использовались такие геохимические показатели, как Кс и Zс. В соответ-

ствии с элементными рядами наибольшее влияние на степень загрязнения почвы при внесении осадков сточных вод оказывают серебро, олово и цинк при уровне кадмия в почве, не превышающем 1 мг/кг. Установлено, что применительно к вопросу загрязнения почвы осадками сточных вод, имеющих обычно ассоциацию различных элементов, целесообразно использовать наряду с ПДК показатель суммарного загрязнения Z_c . При внесении осадков сточных вод в почву значительно контрастнее изменяется уровень содержания подвижных форм ТМ (водорастворимых и обменных форм), в первую очередь кадмия, хрома, никеля, цинка и в меньшей степени свинца и марганца. Наиболее интенсивно в почве накапливаются подвижные формы кадмия, меди, цинка, а при внесении реагентного осадка — хрома, имеющие в сравнении с другими элементами пониженный естественный геохимический фон в рассматриваемой почвенной разности.

Список литературы

1. Чемерис М.С. Экологические основы утилизации осадков городских сточных вод /РАСХН. Сиб. отд-ние. — Новосибирск, 2005.—220 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ПРИ СИЛЬНОТОКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА ФАЗ

МЕТАЛЛ—ЭЛЕКТРОЛИТ

А.К. Чубенко, Т.И. Дорофеева, А.И. Мамаев

*Томский государственный университет,
Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050*

Разработка новых методов и оборудования для диагностики и неразрушающего контроля сплавов вентильных металлов и изделий из них является важной задачей в условиях продолжающегося роста потребления данного вида конструкционных материалов.

Существующие на сегодняшний день аналитические методы определения состава сплава имеют существенные недостатки, связанные с разрушением образца, либо с высокой стоимостью применяемых рентгенодифракционных аппаратурных средств.

Принципиально новые возможности для аналитической диагностики сплавов открываются при регистрации электрохимических параметров системы исследуемый металл — электролит в условиях воздействия на границу раздела двух сред высокоэнергетическими потоками. В зоне сильнотокового воздействия протекают сложные многофактор-

ные процессы, возникают микроплазменные разряды, инициирующие различные химические реакции, протекают электрохимические реакции. Такое воздействие, осуществляемое в условиях повторяемости позволяет получить вольтамперные зависимости, форма которых зависит исключительно от свойств исследуемого материала и является откликом измерительной системы, отражающим компонентный состав и структуру сплава.

Представляемый электрохимический метод анализа обладает рядом конкурентных преимуществ. Следует отметить доступность с точки зрения стоимости оборудования и чрезвычайно высокую производительность.

Таким образом, имеется основание считать, что предлагаемый метод электрохимической диагностики и идентификации может существенно расширить методические возможности в области исследований сплавов вентильных металлов, а также повысить объективность и надежность оценки показателей качества данного вида испытательных объектов и быть использован в металлургии, металлообработке и машиностроении.

СЕКЦИЯ V. АВТОМАТИЗАЦИЯ И МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В КАЗАНИ И ТОМСКАЯ ШКОЛА ЭЛЕКТРОАНАЛИТИКОВ

Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Развитие электрохимических методов анализа (ЭМА) в Казани имеет большую историю. Наиболее интересный ее период относится ко второй половине XX века. Именно в этот период проявилось внимание к использованию ЭМА для решения проблем не только химико-аналитических, но и структурных и механистических, т. е. связанных с изучением механизмов реакций. ЭМА стали популярными как в вузах, так и в различных НИИ, где они нашли применение в развитии многих технологических процессов, таких как анодирование алюминия, гальваническая обработка, контроль качества очистки сточных вод и др. Отсчет начала бурного развития ЭМА в Казани, видимо, можно вести с участия большой группы электроаналитиков и прибористов из Казани в Первом всесоюзном совещании по полярографии в Кишиневе (1959), а через три года и — во Втором совещании того же уровня в Казани. В истории ЭМА в СССР и России именно в этот период Казань выдвинулась в число ведущих научных центров по ЭМА, получивших известность как в нашей стране, так и за рубежом. С этого периода и установились тесные контакты казанских электроаналитиков со специалистами в области ЭМА ведущих научных центров нашей страны и зарубежья, в том числе и с А.Г. Стромбергом.

Вопросы развития ЭМА в СССР и России, включая Казань и Томск, обсуждались неоднократно в докладах на различных конференциях и в ряде работ обзорного характера, подготовленных по материалам этих конференций (см. библиографию и многочисленные приведенные в ней ссылки). В сообществе известных полярографистов-аналитиков и электрохимиков, которые применяли полярографию как метод исследования, А. Г. Стромберг постоянно занимал ведущие позиции, незыблемые в течение полувека. Для казанских специалистов в области ЭМА личность А. Г. Стромберга как ученого с мировым именем означала многое. Это не только признание его роли в развитии ЭМА. Несомненен вклад А.Г. Стромберга как эксперта и консультанта в постановке некоторых исследований, проводимых в Казани, в поисках путей их решения, исполь-

зовании ряда подходов при выборе направлений исследования. Активное сотрудничество Казанской и Томской школ ЭМА подкреплялось и подкрепляется участием представителей школ в экспертизах различного уровня, как то оппонирование диссертаций, написание отзывов ведущей организации, согласовании позиций в оргкомитетах профильных конференций, участие в них с обзорными и тематическими докладами.

Можно выделить некоторые из направлений исследования, актуальных в середине прошлого столетия, на которые было оказано благотворное влияние А.Г. Стромберга на этапе их становления или развития. К ним относятся :

- использование ртутной микрокапли как индикаторного электрода (Ю.М. Каргин, кандидатская диссертация, 1959),
- каталитические волны выделения водорода на ртути как аналитический сигнал (В.Ф.Торопова и сотр., несколько кандидатских диссертаций периода 1963–1975),
- неводная электрохимия хелатов ионов металлов в растворах (Г.К. Будников, докторская диссертация, работы с сотр. 70-е гг.),
- электрохимическое исследование комплексообразования металлов с участием органических лигандов, оценки устойчивости комплексов с применением ЭМА (В.Ф. Торопова, докторская диссертация, 1959. работы с сотр. в плане применения комплексов металлов в аналитической химии, 60-е гг.),
- полярографическая кулонометрия в исследовании механизма электродных реакций органических соединений (Ю.П. Китаев, Г.К. Будников и сотр., 60-е гг., становление органической полярографии и органической электрохимии, Ю.М. Каргин, 70-е гг.),
- инверсионная вольтамперометрия с химическими реакциями накопления на ртутном электроде (В.Ф. Торопова и сотр., 70-е гг.),
- аппаратные методы повышения отношения сигнал/шум (Р.Ш. Нигматуллин, М.Р. Вяселев и сотр., 60-е гг.).

В неформальных дискуссиях в кулуарах конференций А.Г. Стромберг часто давал доброжелательные советы по тем или иным вопросам, к которым он проявлял профессиональный интерес. Его многочисленные отзывы на авторефераты кандидатских диссертаций никогда не были формальными, не носили «дежурный» характер. В них были деловые замечания и советы, способствующие развитию научного направления соискателя и в конечном итоге — направления в целом. Стоит отметить положительную рецензию на докторскую диссертацию В.И. Гороховской, которую в свое время дал А.Г. Стромберг в роли «черного» оппонента ВАК, буквально определившую судьбу научного направления и его руководителя.

Многие идеи ЭМА того времени буквально витали в воздухе. Так, исследованию каталитического выделения водорода на ртутном капельном электроде (кафедра аналитической химии КГУ, 1962 г.) предшествовали сходные по идеологии исследования А.Г. Стромберга, проведенные на много лет ранее. С другой стороны, в Казани раньше, чем в Томске, приступили к созданию оригинальной вольтамперометрической аппаратуры (осциллографических полярографов). Книга «Основы современного электрохимического анализа» (2003, Москва, Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний) своему названию обязана А.Г. Стромбергу. Именно он предложил оставить понятие «электрохимический анализ» и не менять его на «электроаналитику» или просто на «электроанализ».

А.Г. Стромберг — патриарх отечественной электроаналитической химии. Он оставил большое творческое наследие, которое выходит за рамки собственно ЭМА. При подготовке очерка для «Журнала аналитической химии», приуроченного к 100-летию со дня рождения А.Г. Стромберга, это стало очевидным. Знакомство с этим наследием расширяет наши представления о философии современного естествознания, его истории и ее социокультурных аспектах, о научных школах, о гражданском обществе и роли ученого. Сейчас электрохимический анализ развивается ускоренными темпами в области междисциплинарных исследований, входя в практику ученых — биохимиков, экологов, материаловедов. Становится рутинной практикой включение в состав индикаторных электродов сложных естественных и синтетических рецепторных структур, таких как биополимеры, супрамолекулярные комплексы, живые клетки и клеточные рецепторы. Но фундаментальные воззрения на ЭМА как на идеологию, путь познания и способ исследования фундаментальных основ химических реакций, остается таким, как во многом предвидел А.Г. Стромберг в своих публикациях, беседах и выступлениях.

Библиография

1. Будников Г.К. // Журнал аналит. химии. 2000, т.55, №3. С.238.
2. Золотов Ю.А. // Журнал аналит. химии. 2002, т.57, №10. С.1147.
3. Стромберг Армин Генрихович (1910–2004): библиографический указатель / сост. Н.И.Кубракова и сотр., под ред. А.А.Бакибаева. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. 68 с.
4. Ю.М.Каргин, Г.К.Будников. Очерки истории электрохимии органических соединений в Казани. Казань: Изд-во Казанского университета, 2006. 154 с.
5. Стромберг Армин Генрихович (1910–2004): Материалы к биографии. Воспоминания учеников / Сост. Н.П. Михеева, Э.А.Захарова, отв. ред. А.А. Бакибаев. Томск: изд-во ТПИ. 2005. 104 с.
6. Зибарева И.В. Автореферат канд. дисс.-ии. педагогич. наук. Новосибирск, 2009.

7. Будников Г.К. Аналитическая химия в Казанском университете. Фрагменты истории. Казань: Изд-во Казанского университета, 2003. 238 с.
8. Будников Г.К., Широкова В.И. // Журнал аналит.химии. 2009, т.64, №12. С.1309.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ И ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

А.И. Каменев

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, 119992, г. Москва, Ленинские горы*

На кафедре аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова до 1974 г. были лаборатории полярографии и амперометрии (зав. доц. Е.Н.Виноградова), кулонометрии и потенциометрии (зав. доц., проф. П.К.Агасян), в которых выполняли соответствующие электрохимические исследования. Поэтому, когда по предложению И.П.Алимарина в МГУ, ГЕОХИ и Томске должны были развиваться вольтамперометрические и хронопотенциометрические методы, на химическом факультете работы были начаты в лаборатории полярографии под руководством Е.Н.Виноградовой (защитены кандидатские диссертации Л.Н.Васильевой, 1962, А.И.Каменевым, 1966, Г.В.Прохоровой, 1967, Абдель Разиком Ф.А., 1968). Затем работы в этом направлении были продолжены под руководством Е.Н.Виноградовой и А.И. Каменева (кандидатские диссертации А. Тиришина, 1972 и Э.П. Агасяна, 1974) и с 1974 года после создания объединенной лаборатории электрохимических методов анализа — под руководством проф. П.К.Агасяна и ст.н.с. А.И.Каменева.

В одной из первых работ изучалось влияние величины поверхности стационарного ртутного электрода, времени накопления и скорости перемешивания раствора на высоту пика свинца. Наблюдалась линейная зависимость тока пика от размера катода, концентрации деполяризатора и времени обогащения. Увеличение скорости перемешивания не вызвало дальнейшего возрастания пика [1].

В литературе, посвященной методу инверсионной вольтамперометрии (ИВ), не было единого мнения о характере распределения металлов в ртутной капле после накопления. Для выяснения этого вопроса с учетом изменения концентрации определяемого элемента при накопле-

нии было использовано решение аналогичной задачи для шара, внутрь которого через поверхность подается постоянный поток тепла. Анализ полученного уравнения показал, что для ртутной капли ($r \approx 0.4$ мм) и усредненных коэффициентов диффузии через 30 с после начала электролиза металл в каждой точке электрода накапливается в линейной зависимости от времени обогащения. Полученные данные позволяют теоретически объяснить линейную зависимость высоты анодного пика от времени накопления и концентрации анализируемого вещества [2, 3].

Изучено поведение таллия, висмута, сурьмы, свинца, кадмия, меди, индия, никеля и кобальта на электродах с висящей каплей и контактом из золота, серебра, платины или ртути (электрод типа Кемуля). Сделан вывод, что электрод с серебряным контактом более универсален, чем другие используемые электроды. Применение математического планирования эксперимента в сочетании с традиционными исследованиями позволило выбрать оптимальные условия определения следов элементов в материалах высокой чистоты методом ИВ и получить дополнительную информацию о влиянии различных факторов на анодные пики анализируемых элементов [4–9].

Дальнейшие исследования Л.Н.Васильевой, выполненные в рамках докторской диссертации (1982) вместе с сотрудниками и аспирантами (З.Л.Юстус, Н.Б.Коган, Н.В.Лукашенко, Т.А.Королевой, С.Г.Засадыч) были посвящены развитию теории высокочастотной вольтамперометрии с использованием графитовых (ГЭ) и ртутнографитовых электродов (РГЭ), стационарных ртутных капельных электродов (СРКЭ) и переменного поляризирующего напряжения, что позволило разработать комплекс эффективных методик для анализа продуктов цветной металлургии.

Под руководством Г.В.Прохоровой были защищены кандидатские диссертации Л.К.Шпигун (каталитические токи, переходные элементы, комплексы с диоксимами, 1973), Е.А. Осиповой (каталитические токи, переходные элементы, комплексы, 1984) и О.И.Гуренцовой (пастовый электрод, комплексы Ge, Si с гетерополисоединениями, 1992).

Под руководством П.К.Агасяна и А.И.Каменева, а затем А.И.Каменева проводились работы по развитию методов ИВ и ИХП, разрабатывалась аппаратура и методики по анализа основных компонентов высокочистых материалов, полупроводниковых соединений, материалов ВТСП, а так же микропримесей в экологических и биологических объектах [10–27]. Были защищены кандидатские диссертации В.Н.Хрящевским (планирование эксперимента, математические модели, СРКЭ, определение Bi, Sn, Cu, Pb, Zn, 1976), М.И.Луновым (ГЭ, пастовые электроды, вольтамперометрия (ВА), хронопотенциометрия (ХП),

Pb, Se, Te, Sn, Fe, 1976), Х.М.Л.Альписаром (РКЭ, хроматополярграфия с обращенной фазой, Pb, Sn, Te, Ge, 1977), О.И.Харитоновой (РКЭ, РПЭ, ИВ, ИХП, Tl, In, Ga, 1980), Е.И.Костроминой (ГЭ, РПЭ, ИВ, ИХП, математические модели, Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Se, Te, 1982), В.А.Деминым (ИХП, моделирование РГЭ, разностная ИХП, автоматизация, Pb, Cd, Zn, биосреды, 1984), И.А.Родионцевым (РГЭ, взаимодействия Cd, Hg, Pb, Te, 1985), И.А.Мустафой (ГЭ, взаимодействия Cu, Hg, Bi, Pb, As, 1985), Л.Г.Джериппой (РКЭ, экстракционная полярграфия, РЗЭ, 1988), А.М.Трошенковым (пастовые электроды, активированные угли, состояние окисления Ag, Cu, 1988), Ф.Аллаеддин (ВА, ИВ, Tl, Cu, In, 1991), Н.А.Суровой (РКЭ, эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки, послыйный анализ, 1991), Л.И.Неем (датчики и определение O₂, 1991), И.П.Витер (ИВ, ИХП, потенциометрический анализ, Cd, Hg, Te, Pb, Zn, Cu, 1992), Е.М.Кривошей (ИХП, сенсор, углеродное волокно, поток, Pb, Cu, 1992), В.В.Халлум (РГЭ, In, Sn, Pb, Cu, Cd, воздух рабочей зоны, стоки, 1995), В.Е.Сладковым (воднорастворимые полимеры, концентрирование, ИВ, пастовые электроды, Cu, Pb, Cd, Ag, 1998), К.А.Ковальским (ВА и ИВ, водные и органические растворы, тяжелые металлы, сплавы, воды, 1998), Н.В.Невровой (сорбционно-электрохимическое концентрирование и определение в потоке, Cu, Pb, 1998), К.В.Осколком (исследование поверхности углесталлового электрода, Cu, Cd, Pb, 1998), А.Ю.Румянцевым (программное обеспечение, математические модели, многоэлементная ИВ, 2000), К.А.Лушовым (твердые электроды, математические модели, Ag, Au, 2001), Р. Катенаире (формирование РГЭ, Bi, Sb, Cu, 2004), А.Б.Ляховым (моделирование аналитических сигналов, вейвлет-преобразование кривых, Hg, Cu, As, 2004), Е.В.Мишуковой (многоэлементный анализ, РГЭ, Bi, Sn, Cu, Pb, Cd., 2009).

Трудно переоценить значение традиционных конференций и особенно школы (1974), проведенных на высоком научном и методическом уровне А.Г.Стромбергом и его учениками. Несомненны и роль и взаимное влияние созданных в Томске, Тюмени, Донецке, Екатеринбург и Москве школы на тематику научных исследований и учебно-педагогические процессы. Полученные нами результаты подтверждают перспективность использования инверсионных методов, одним из выдающихся ученых и пионеров в этой области электроаналитической химии был и продолжает оставаться профессор А.Г.Стромберг и созданная им научная школа продолжателей его дела и талантливых учеников.

Список литературы

1. Виноградова Е.Н., Прохорова Г.В. // Заводск. лаборатория. 1960. Т. 26. С.41.

2. Васильева Л.Н., Виноградова Е.Н. // Заводск. лаборатория. 1961. Т. 27. С.1079.
3. Васильева Л.Н., Виноградова Е.Н. // Заводск. лаборатория. 1962. Т.28. С. 1427.
4. Алимарин И.П., Абдель Разик Ф.А., Виноградова Е.Н., Каменев А.И. // Изв. АН СССР. 1968. № 4. С.699.
5. Алимарин И.П., Абдель Разик Ф.А., Виноградова Е.Н., Каменев А.И. // Изв. АН СССР.1969. № 10. С.2101.
6. Каменев А.И., Лукьянов В.Б. / в кн.: Планирование эксперимента. М.: Наука, 1969. С.198.
7. Alimarin I.P., Vinogradova E. N., Kamenev A.I. // Chem. anal. (Poland). 1972. V. 17. P.459.
8. Каменев А.И., Грановский Ю.В. // Изв. СО АН СССР. 1978. № 9. С. 49.
9. Грановский Ю.В., Каменев А.И., Беликов В.Г. // Ж. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1980. № 1. С.46.
- 10) Агасян П.К., Каменев А.И., Лунев М.И. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 1. С.121.
11. Демин В.А., Каменев А.И., Соколов М.А., Агасян П.К. / в кн.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука. 1985. С.201.
12. А.И. Каменев, П.К. Агасян, Н.А.Чернова, Е.И.Кастромина. / в кн.: Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука. 1985.С.188.
13. Каменев А.И., Харитоновна О.И., Чернова Н.А., Агасян П.К. / в кн.: Определение малых концентраций элементов. М.: Наука. 1986. С. 176.
14. Мясоедов Б.Ф., Кривошей Е.М., Каменев А.И. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 7. С. 1154.
16. Каменев А.И., Демин В.А.// Журн. аналит. химии. 1994. Т.49. № 9. С.952.
17. Каменев А.И., Витер И.П. // Российск. хим. журн. 1996. Т.40. № 1. С.77.
- 18) Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Осколок К.В., Рунов В.К. // Докл. РАН. 1997. Т.353. № 6. С. 759.
19. Алов Н.В., Калмыков К.Б., Каменев А.И., Ковальский К.А. // Поверхность. 1998. № 6. С.44.
20. Каменев А.И., Ковалев И.А., Неврова Н.В., Румянцев А.Ю., Цизин Г.И. / в кн.: 2-й Всероссийск. симп. Проточный химический анализ. М., 1999. С.47.
21. Osipova E. A., Sladkov V.E., Kamenev A.I, Shkinev V.M., Geckeler K.E. // Anal. Chim. Acta. 2000. V.404. P.231.

22. Каменев А.И., Витер И.П., Ковальский К.А., Лушов К.А., Румянцев А.Ю. / в кн.: Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии. Томск, 2000. С. 100.
23. Каменев А.И., Орлов С.Е., Ляхов А.Б. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 962.
24. Каменев А.И., Витер И.П., Ковальский К.А., Румянцев А.Ю. / в кн.: Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Томск, 2002. Т. II. С. 94.
25. Kamenev A.I., Viter I.P., Kovalskii K.A., Tulakin A.B., Gorshkova E.F. / Int. ecologic forum. St.-Petersburg. 2003. P. 2003.
26. Mishukova E.V., Kamenev A.I., Katenaire R., Paul D.W., Ischenko A.A. / Abstracts. Int. Cong. Anal. Sci Moscow, 2006. V.1. P. 272.
27. Каменев А.И., Демин В.А., Витер И.П., Мишукова Е.В. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1186.
28. Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1169.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В КОНТРОЛЕ ЧИСТОТЫ МАТЕРИАЛОВ МИКРО- НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Т.И. Хаханина

*Московский государственный институт электронной техники
(Национальный исследовательский технический университет)*

Огромные усилия по обновлению промышленного потенциала России могут оказаться неэффективными: в цепи осуществляемых сейчас мероприятий пропущено одно ключевое звено — забота о восстановлении необходимого уровня отечественной химической науки. В соответствии с планами реструктуризации различных отраслей промышленности должны быть решены задачи увеличения мощностей по производству тех химических материалов, продуктов и реагентов, в которых сегодня ощущается особенный дефицит.

При всей важности этого подхода он не меняет положения, сложившегося в отечественной химической науке, и совершенно не затрагивает роли химических процессов в нехимических отраслях народного хозяйства. Между тем эта роль является ключевой повсюду, будь то металлургия, энергетика, электроника, средства связи, транспортные системы или системы защиты окружающей среды. Для примера напомним, что в производстве электронной компонентной базы не менее 70 % произ-

водимых операций — химические, поэтому недостаточно высокий уровень химических знаний об используемых в них материалах и процессах лимитирует прогресс. Реальное отстаивание фундаментальной химии от насущных потребностей технологии производства электронной компонентной базы особенно ощущается в последнее время.

Существует множество интересных и многообещающих химических идей, которые, имея теоретическое обоснование и будучи проверены в лабораторных условиях, тем не менее не готовы к реализации в промышленных масштабах, в первую очередь в силу недостаточного детального понимания существа процессов в сложных химических системах и соответствующего непонимания связанных с такими процессами возможностей. Это утверждение относится в первую очередь к областям разработки новых материалов для электронной техники, реализации принципиально новых средств интенсификации технологических процессов. Ключевое положение химических знаний в обеспечении научно-технического прогресса электронной промышленности очевидно.

Важнейшим условием развития микроэлектроники является ее обеспеченность материалами и веществами, свободными практически от всех примесей на уровне $0.1\text{--}10$ ppb ($n \times 10^{-8}\text{--}n \times 10^{-6} \%$), методами и средствами их аналитического контроля. Данные аналитического контроля являются основными показателями чистоты веществ, а возможностями анализа нередко ограничиваются возможности их очистки и дальнейшего применения в вышеперечисленных отраслях новой техники. Решение данной проблемы требует не только создания новых физических методов, прежде всего, методов локального анализа, анализа поверхности и приповерхностных слоев, но и использования на качественно новом уровне физических и физико-химических методов анализа макрообъектов — высокочистых материалов и веществ.

Большие перспективы на кафедре общей химии и экологии МИЭТ связывают с электроаналитическими методами контроля высокочистых веществ, и среди них — методу инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В Российской Федерации довольно успешное становление инверсионных методов электроанализа связано с основанием еще в бывшем СССР комплексной программы развития и совершенствования физико-химических методов анализа высокочистых веществ и материалов, проводимой под руководством академика И.П. Алимарина. В развитии теории и практического применения метода ИВ ведущая роль принадлежит советским ученым Т.М. Козловскому, С.И. Сняжковой, А.Г. Стромбергу, В.В. Лосеву, Е.Н. Виноградовой, А.И. Зебревой, В.П. Гладышеву, Л.Ф. Козину, В.А. Иголинскому, Б.Я. Каплану и др.

В теорию и практику метода ИВ существенный вклад внесли работы Х.З.Брайниной и Е.Я.Неймана, с именами которых связано создание основных представлений о процессах, лежащих в основе ИВ твердых фаз, образующихся в результате процессов концентрирования определяемых веществ на поверхности индикаторных электродов. В 1965–1990 гг. в развитии метода ИВ активно участвовали ученые Е.М. Ройзенблат, О.Л. Кабанова, М.С. Захаров, В.В. Пнев, О.А. Сонгина, А.А. Каплин, Л.Н. Васильева, Б.Ф. Назаров, Ю.А. Карбаинов и др. Благодаря направленным и глубоким исследованиям, российская школа метода ИВ всегда по праву занимала и в настоящее время занимает ведущее место в мире.

В немалой степени успешному развитию метода ИВ в Московском институте электронной техники за период 1989–2002 гг. способствовал тот факт, что руководитель данного направления исследований — д.т.н., зав. кафедрой ОХЭ Хახанина Т.И. — аспирант и докторант широко известной в мире томской научной школы, а именно, проблемной лаборатории «Физико-химического определения микропримесей в полупроводниковых и высокочистых материалах», руководимой А.Г. Стромбергом и А.А. Каплиным. Проведенный анализ литературы последних лет (1985–2010) показывает, что отмеченные выше тенденции в аналитическом применении электрохимических методов сохраняются именно за этой школой ученых-электрохимиков. К достижениям сотрудников кафедры ОХЭ МИЭТ следует отнести то, что разработанная методология контроля высокочистых веществ позволила решить следующие задачи:

- определения $n \times 10^{-11}$ – $n \times 10^{-10}$ г/мл (0.1–1 ppb) лития (в 100–1000 кратном избытке натрия и калия) в микропробах воды специального назначения для ее дистанционного автоматизированного контроля (длительность измерения в условиях наличия радиации не превышает 150 с);
- определения лития на уровне $n \times 10^{-8}$ – $n \times 10^{-6}$ % в азотной кислоте особой чистоты (в существовавших технических требованиях отсутствовали данные по контролю содержания примесей лития на уровне $n \times 10^{-8}$ – $n \times 10^{-6}$ % в отличие, например, от технических требований ряда зарубежных фирм, а рекомендуемый в ранее существовавших ТУ метод определения лития при содержаниях $n \times 10^{-8}$ – $n \times 10^{-7}$ % трудоемок и неэффективен). Методики КХА проб азотной кислоты особой чистоты включены в ГОСТ 11125-84 «Кислота азотная особой чистоты»;
- определения $n \times 10^{-11}$ – $n \times 10^{-8}$ г широкого круга загрязняющих примесей в полном объеме пленок, микропробах жидких, твердых и порошкообразных высокочистых материалов.

Сотрудниками кафедры проведена государственная аттестация в Комитете РФ по стандартизации, метрологии и сертификации ГП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» МВИ цинка, кадмия, свинца и меди в пробах высокочистой воды (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева свидетельство № 242/72-2006).

Проведена государственная аттестация в Комитете РФ по стандартизации, метрологии и сертификации ГП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» МВИ цинка, кадмия, свинца и меди в пробах синтетического сапфира методом инверсионной вольтамперометрии (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева свидетельство №242/137-07).

От уровня развития аналитической химии, оснащенности лабораторий аналитическими методами, приборами, высокочистыми реактивами в значительной степени зависит развитие многих наук.

СЕКЦИЯ VI. ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА

РАЗВИТИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ВИРТУАЛЬНЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ СРЕДСТВ

М.Р. Вяселев., А.И. Галимов

*Казанский государственный технический университет
(КАИ) им. А.Н. Туполева, Казань, Карла Маркса, 10.*

Как известно, современный универсальный вольтамперограф, предусматривающий возможность различных видов поляризации индикаторного электрода в сочетании с соответствующей автоматизированной обработкой получаемой при этом информации, представляет собой достаточно дорогой специализированный прибор (например фирма AutoLab поставляет такие приборы по цене \$15000)

В связи с этим была рассмотрена возможность:

- 1) построения универсального полярографа на основе использования типовых средств общего применения, которыми располагает любая современная лаборатория, а именно — на основе персонального компьютера (ПК), типовой платы ввода-вывода данных и стандартного пакета прикладных программ;
- 2) создания быстродействующей виртуальной модели вольтамперометрического датчика, воспроизводящей присутствие в исследуемом растворе, определяемых электроактивных компонентов; такая модель позволила бы без растворов проводить контроль работоспособности и возможностей прибора, указанного в пункте 1;
- 3) реализации на основе пунктов 1 и 2 виртуального вольтамперографа (тренажера), позволяющего в учебных целях получать аналогичные реальным вольтамперограммы и проводить различные виды квазиэкспериментальных аналитических работ;
- 4) снижения нижних границ определяемых концентраций и повышение точности измерений за счет получения дополнительной информации о сигнале и помехе.

При исследовании первой из указанных задач были рассмотрены два варианта. Было показано, что в простейшем случае при реализации

различных видов вольтамперометрии (постоянно- и переменноточковой, хроновольтамперометрии) для ввода-вывода данных достаточно использовать предельно простую (и дешевую) плату USB 6008 совместно со звуковой картой ПК [1]. Более высокие метрологические характеристики и большие возможности требуют использования платы USB 6211. Разумеется, сопряжение платы с трехэлектродной электрохимической ячейкой осуществлялось с помощью достаточно простых типовых аналоговых цепей потенциостатирования и преобразования тока в напряжение (реализуемых на трех операционных усилителях). Практическая реализация и экспериментальная проверка такого вольтамперографа показали эффективность его работы в различных режимах (включая дифференциально импульсный, инверсионный) и широкие перспективы в отношении автоматизации измерений и сервисных возможностей, которые предоставляет ПК. Важно отметить, что в такой прибор программным способом могут быть введены любые новые виды, как поляризующего воздействия, так и обработки получаемого сигнала.

Виртуальный эквивалент вольтамперометрического датчика был реализован в среде того же пакета программ на основе моделирования уравнений, описывающих процессы формирования фарадеевского и емкостного тока при наличии одного или двух электроактивных компонентов раствора [2]. Операция дробного интегро-дифференцирования осуществлялась путем умножения Фурье-трансформанты исходного сигнала на квадратный корень из мнимой частоты с последующим обратным Фурье-преобразованием.

Виртуальный полярограф-тренажер, реализованный на основе сопряжения программного обеспечения измерительного прибора с виртуальным датчиком, позволил на дисплее ПК получать в различных режимах поляризации адекватные реальным результаты количественного и качественного анализа компонентов раствора в широком диапазоне вариаций их параметров (концентраций, потенциалов полуволн, количества реагирующих электронов и т. п.).

Предложен способ уменьшения фонового тока в инверсионной вольтамперометрии за счет получения информации при осуществлении повторных циклов инверсионной развертки. Развита теория и компьютерная модель, отображающие токи ячейки при таком режиме поляризации.

Список литературы

1. Патент РФ №80009 от 6.08.2008
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 592с.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Е.С. Гуляева, проф. М.Г. Беренгартен

*Московский государственный университет инженерной экологии
Москва, ул. Старая Басманная, д.21/4*

Одним из эффективных методов борьбы с осадкообразованием является проведение процесса с использованием блока импульсной переполюсовки. Проведенный анализ литературы показывает, что теоретические и экспериментальные оценки времени протекания прямого и обратного импульса отсутствуют. Целью данной работы было подобрать токовые режимы, позволяющие существенно снизить риск осадкообразования на поверхности мембраны за счет короткого импульса тока обратной полярности.

Исследования проводились на модельных растворах Na_2SO_4 и NaCl . Показано, что увеличение плотности тока выше предельной диффузионной приводит к экспоненциальному росту чисел переноса продуктов диссоциации воды, и, напротив, к экспоненциальному снижению чисел переноса ионов соли, за счет эффекта необратимой диссоциации воды. Добавление к модельным растворам $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при превышении предельной плотности тока достигается максимум переноса. При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается снижение потоков ионов связанное с образованием нерастворимых соединений кальция и магния.

Исследования проводили с использованием блока питания, который вырабатывает короткие импульсы (0.2 с) **положительной полярности**. Период следования импульсов можно регулировать с помощью резистора в пределах 0.2–1.8 с. Длительность прямого импульса изменялась в диапазоне 10–90 с.

В результате экспериментов подобраны токовые режимы для вод гидрокарбонатного класса. Реверсный импульс по амплитуде превышал прямой в 10 раз и по длительности составил 0.2 с, длительность же прямого импульса независимо от концентрации раствора составила 10 с. При этом выход по току достиг 90 %, что является приемлемым для практики значением.

Следует отметить, что при электродиализе воды сульфатного класса в камерах концентрирования образуется труднорастворимый осадок CaSO_4 . Реверсный режим электродиализа для вод данного класса позволяет избежать осадкообразования лишь в том случае, когда содержание сульфата кальция в рассоле не превышает предела его растворимости. Короткий импульс позволяет снять локальное пересыщение раствора, предотвратив кристаллизацию сульфата кальция на мембране.

КОММУТАЦИОННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА

¹В.В. Мошкин, ²Л.А. Хустенко

1. ООО «Сиб-СТРИМ», г.Томск,

2. Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Широко применяемые в вольтамперометрии импульсные способы получения сигнала направлены, главным образом, на улучшение соотношения между фарадеевским током и током заряжения путем временной селекции, что в некоторых случаях приводит к потере фарадеевского сигнала и не обеспечивает достаточного подавления тока заряжения.

Предлагаемый способ позволяет измерять совместно емкостную и фарадеевскую составляющие тока в условиях, когда обе составляющие являются информативными. Амплитуда импульсного емкостного тока значительно превышает фарадеевский ток, что обеспечивает повышение чувствительности способа в десятки раз по сравнению с результатами, полученными в постоянноточковом режиме.

Реализация способа весьма проста и заключается в периодическом замыкании контура тока электрохимической ячейки на некотором коротком интервале времени (50–500 мкс) и последующем размыкании на достаточно длинном интервале, порядка 100–200 мс. При замыкании протекает электрохимическая реакция, создающая диффузионную волну и заряжается емкость двойного слоя. Эти два процесса создают суммарный ток во внешней цепи электрохимической ячейки, который может быть измерен как интегральное на периоде замыкания значение, пропорциональное концентрации определяемого элемента в широком диапазоне концентраций. На интервале размыкания диффузионная волна рассасывается, восстанавливаются исходные поверхностные концентрации и емкость двойного слоя разряжается. Длительное время размыкания обеспечивает более глубокий разряд емкости и, следовательно, более высокий ток заряжения на интервале замыкания.

В докладе предложены эквивалентные схемы процессов на интервалах замыкания и размыкания на основе схемы Рэндлса, представлены соотношения, характеризующие зависимость измеряемого тока от скорости электрохимической реакции, некомпенсированного сопротивления ячейки, емкости двойного слоя рабочего электрода. Показана эффективность применения способа в режимах хроноамперометрии и вольтамперометрии. Рассмотрены аналитические свойства способа при определении содержания **Fe(III), Fe(II), Cr(III), Cr(VI), Mn, Ir, Pt** с использованием твердых электродов.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МИКРОЭЛЕКТРОДНЫХ АНСАМБЛЕЙ

¹Г.Н. Носкова, ²Э.А. Захарова, ²А.В. Заичко,
¹Е.Е. Елесова, ¹В.И. Чернов

1. ООО «НПП «Томьаналит», 634021, Россия, г.Томск, пр.Фрунзе, 240а
2. Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Разработан способ изготовления углеродного микроэлектродного ансамбля (С-МЭА) методом «литье под давлением» с использованием различных марок полипропиленовых и полиэтиленовых концентратов технического углерода с массовой долей углерода 20–50 %. На аналитические свойства С-МЭА оказывают влияние как содержание углерода, так и условия изготовления. Лучшими аналитическими характеристиками обладают электроды с содержанием углерода 28–34 %, вылитые при температуре не более 150 °С. С-МЭА совмещают свойства твердых углеродных электродов, угольно-пастовых и ансамблевых микроэлектродов. Варьируя условия электрохимического нанесения пленки модификатора на поверхность С-МЭА возможно формирование нерегулярно расположенных нано/микроэлектродных ансамблей с различной морфологией, размером и плотностью частиц (Au-МЭА, Hg-МЭА, Pt-МЭА, Ag-МЭА, Cu-МЭА, Hg-Ag-МЭА и т. п.), позволяющих селективно определять широкий круг веществ (и их форм) из растворов. Отличительными особенностями МЭА являются: высокое соотношение сигнал/помеха при абсолютных токах пиков на уровне 0.05–100 нА, высокая плотность тока, возможность работы с сильно разбавленными фонами (0.0005–0.01 М), сохранение стабильных характеристик в течение длительного времени в режиме постоянного использования (0.5–2 месяца Au-МЭА, 5–7 дней Hg-МЭА), легкость обновления поверхности. На примере Au-МЭА показано, что основным фактором, влияющим на свойства электрода, является величина активной поверхности (S_a), контролируемая по катодному току восстановления оксида золота. С применением Au-МЭА разработаны методики определения As(III), Hg(II), Se(IV) на уровне 0.02–50 мкг/л; Cu(II) и As(V) — 0.1–100 мкг/л методом инверсионной вольтамперометрии; Cr(VI), Cr(III), Fe(II), Fe(III), NO_2^- на уровне 1×10^{-6} – 1×10^{-8} М, SO_3^{2-} , трилона Б, муравьиной и аскорбиновой кислоты на уровне 1×10^{-5} – 1×10^{-7} М методом прямой вольтамперометрии. Hg-МЭА позволяет использовать УФ-облучение и проводить определение Zn(II), Cu(II), Bi(III), Sb(III) на уровне 1–100 мкг/л, иодид-ионов, Se(IV) — 0.1–10 мкг/л, Cd(II), Pb(II), Sn(IV) — 0.01–5 мкг/л. Налажен серийный выпуск С-МЭА (не менее 150 штук в месяц).

ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ИОДА С ЦЕЛЬЮ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИК ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

С. В. Романенко, Я. Г. Заика

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Метод добавок один из наиболее распространенных способов определения концентрации веществ в аналитической химии. Основным его преимуществом является возможность избежать влияния матрицы пробы. Особенно это важно для таких методов анализа как вольтамперометрия и атомно-абсорбционная спектроскопия. Одним из важных условий для правильного использования метода добавок является аддитивность сигнала, т. е. аналитический сигнал (чаще всего это высота пика) должен пропорционально зависеть от концентрации анализируемого вещества в растворе.

Существуют разные приемы для проверки надежности определения концентрации вещества методом добавок. При разработке методики анализа используют статистические приемы, которые требуют большого числа экспериментальных измерений с последующей статистической обработкой опытных данных. Метод множественных добавок позволяет в некоторой мере оценить аддитивность сигнала непосредственно при проведении анализа, но он требует высокой воспроизводимости измерений. Проверка правильности методики с использованием стандартных образцов не гарантирует наличие аддитивности сигнала при проведении анализа реальных объектов вследствие матричных эффектов.

Целью данной работы является разработка нестатистического критерия аддитивности аналитического сигнала, который позволит оценить надежность применения метода добавок.

Причиной нарушения аддитивности высоты сигнала, чаще всего является изменение его формы при изменении концентрации вещества во время анализа.

Таким образом, параметры формы могут использоваться как критерий аддитивности сигнала.

Получена серия аналитических сигналов иода в зависимости от его концентрации в растворе методом инверсионной вольтамперометрии с серебряным электродом, модифицированным ртутью, чтобы оценить зависимость формы аналитического сигнала при изменении его концентрации. Для этого найдены погрешности определения концентрации

иода методом добавок и построены зависимости свойств формы от погрешности. По полученным зависимостям оценены пределы вариации формы, где погрешность определения концентрации не превышает допустимого значения.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИД-ИОНОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

С. В. Романенко, Я. Г. Заика

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Иод является биологически активным микроэлементом, то есть обязателен для нормального функционирования организмов человека, животных и растений. Недостаток его в организме человека приводит к нарушению функции щитовидной железы. В настоящее время не вызывает сомнений, что хронические болезни вызывают многие патологические процессы в различных органах и системах организма.

Разработка методов контроля за содержанием иода в различных объектах, в том числе природных средах, лекарственных средствах и пищевых продуктах — актуальная задача.

Как метод анализа потенциометрия обладает достоинствами весьма простого приборного оформления, применимого к разнообразным конкретным условиям. Этот метод позволяет определять содержащиеся в растворах вещества в широких пределах изменения их концентрации с использованием одного и того же оборудования при незначительном изменении методики измерения.

Стандартный метод определения иодид-ионов при их концентрации выше 50 мг/л основан на окислении их до иода и последующем титровании тиосульфатом. Этот метод занимает больше времени, чем прямые потенциометрические измерения, но он имеет и определенные преимущества, поскольку его проведению мешает сравнительно мало посторонних веществ. Стандартные методы определения низких концентраций иодид-ионов достаточно сложны, а на результаты метода могут существенно влиять такие факторы как время и температура.

Цель настоящей работы — разработка и создание потенциометрической методики определения иодид-ионов и иода в различных объектах.

Для определения концентрации иодид-ионов использовали метод градуировочного графика.

Разработанным методом возможно последовательное определение в одной пробе иодидов и иода в молекулярной форме. Такое определение было проведено для препаратов, в которых помимо иодидов содержится иод. Для этого сначала определяли содержание иодидов в пробе раствора. Затем добавляли несколько капель 0.1 М раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, восстанавливая молекулярный иод до иодида, и находили суммарное их содержание.

По сравнению с аргентометрическим титрованием разработанный метод отличается экспрессностью и экономичностью. Кроме того, при определении малых количеств иодидов скачок титрования выражен плохо, что затрудняет нахождение эквивалентного объема и существенно увеличивает погрешность определения.

Конечной целью работы было определение микрограммовых количеств иодидов. Предел обнаружения данного метода составляет 1×10^{-7} моль/л.

Разработанный метод может быть в будущем применен для определения содержания молекулярного иода и иодид-ионов в лекарственных препаратах и биологических жидкостях, а также водных объектах.

РАЗВИТИЕ ПОШАГОВОГО МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКРЫВАЮЩИХСЯ СИГНАЛОВ НА ПРИМЕРЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова

Томский политехнический университет,

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Во многих методах аналитической химии существует проблема перекрывающихся сигналов. Одним из наиболее распространенных методов математического разделения перекрывающихся сигналов является подгонка кривых. Однако данный метод имеет ограничение, заключающееся в том, что при увеличении количества простых пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и усложняет разрешение.

Для преодоления этого ограничения предложен новый пошаговый метод математического разделения перекрывающихся сигналов. Основ-

ная идея этого подхода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала одного индивидуального анализируемого вещества из сложного профиля, которое осуществляется с помощью «разделяющего сигнала».

Одним из основных условий успешного применения этого метода является выбор критерия оптимизации параметров «разделяющего сигнала». Нами предложен критерий оптимизации, количественно оценивающий искажения «сигнала–остатка» в области перекрытия. Для получения корректных результатов с помощью предложенного подхода необходимо, чтобы «разделяющий сигнал» совпадал по форме, положению, высоте с удаляемым сигналом.

Эффективность пошагового метода была проверена при разделении модельных перекрывающихся сигналов, а также модельных химических систем, полученных в методе инверсионной вольтамперометрии.

Предложенный подход был применен при разделении четырехкомпонентных вольтамперометрических кривых электроокисления бинарного осадка Pt–Vi с поверхности графитового электрода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ НА ПЕЧАТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Д.В. Тимофеева, С.С. Ермаков

*Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Химический факультет, 198504, Россия, Санкт-
Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26*

Одним из вариантов метода инверсионной кулонометрии является метод, согласно которому для расчета количества электричества Q_{∞} , необходимого для полного превращения вещества, используется уравнение $Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - 10^{-kt}}$, где k — кулонометрическая константа электрохимической ячейки, Q_t — количество электричества, затраченное на превращение вещества за время электролиза t .

Величина кулонометрической константы определяется выражением: $k = \frac{DS}{\delta V}$, то есть зависит от коэффициента диффузии определяемого иона D , толщины диффузионного слоя δ , площади рабочего электрода S и объема раствора V . Степень извлечения аналита из раствора при проведении электролиза тем больше, чем больше соотношение S/V . Ми-

минимизировать объём анализируемого раствора при обычно используемой площади рабочего электрода (5–10 мм²) возможно при использовании печатных электродов.

Для электрохимических ячеек на основе печатных электродов был разработан метод расчёта констант, основанный на установлении зависимости величины количества электричества Q_t (или пропорциональной ему величины площади S_t пика ионизации аналита) от времени электролиза. Способ заключается в расчёте значения k по уравнению:

$$k = -\frac{1}{t} \lg\left(1 - \frac{Q_t}{Q_\infty}\right),$$
 численно или графически. Значения Q_t и Q_∞ находятся

из зависимости инверсионного тока от времени электролиза.

Предложенным способом были получены значения кулонометрических констант для ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Установлена зависимость кулонометрических констант от объёма анализируемого раствора, а также их независимость от концентрации аналита.

Была разработана конструкция электрохимической ячейки, включающей печатные электроды, позволяющая проводить измерения в малом объёме раствора (50–1000 мкл) в условиях интенсивного перемешивания.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ НА СТЕПЕНЬ ПОДАВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЕ ТРУБНОЙ СТАЛИ

В.И. Хижняков, А.В. Жилин

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Водород является одной из основных причин коррозионного растрескивания высоконапорных трубопроводов со стороны внешней катоднозащищаемой поверхности. Степень подавления коррозии и одновременное диффузионное накопление водорода в структуре стали непосредственно в сквозном дефекте изоляции под отслоившейся изоляцией до настоящего времени изучено недостаточно. В настоящей работе экспериментально установлено, что заметное подавление коррозии образцов из трубной стали 17ГС током катодной защиты наблюдается когда плотность тока катодной защиты ($j_{к.з.}$) превышает плотность предельного тока по кислороду ($j_{пр}$) в 3–8 раз. Дальнейшее увеличение отношения $j_{к.з.} / j_{пр}$ не оказывает заметного влияния на подавление корро-

зии, но приводит к интенсивному выделению водорода на катоднозащищаемой поверхности (КЗП). Водород на КЗП разрыхляет структуру стали (эффект Ребиндера) с образованием стресс-коррозионных трещин. Для предотвращения образования стресс-коррозионных трещин необходимо при выборе потенциалов катодной защиты высоконапорных трубопроводов измерять ($j_{к.з.}$) и сопоставлять ее с (j_{np}) таким образом, чтобы $3 \leq j_{к.з.} / j_{np} \leq 8$, что обеспечивает подавление коррозии до значений остаточной скорости коррозии, не превышающей 0.005–0.01 мм/год при практическом отсутствии катодного наводороживания стенки трубы.

ОБРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА

¹Д.А. Хустенко, ²В.В. Мошкин

1. Томский политехнический университет, 634050, г. Томск,

пр. Ленина, 30

2. ООО «Сиб-СТРИМ», г. Томск

Оптимальный алгоритм обработки сигнала должен приводить к желаемому результату при минимальном количестве вычислительных процедур. В случае обработки вольтамперограммы этого можно достичь одновременным выполнением процедуры фильтрации и удаления базовой линии (остаточного тока), имеющей не только смещение относительно нуля, но и нелинейность во всем диапазоне измерения. Теория вейвлетов предоставляет широкий спектр возможностей для разделения исходного сигнала на составляющие и извлечения полезной информации.

В данной работе использовали непрерывное вейвлет-преобразование (ВП) при одном оптимальном масштабе благодаря наличию достаточной априорной информации о положении пика и его полуширине. В качестве базисного вейвлета рассматривали производные функции Гаусса до 3-го порядка включительно. Полезный сигнал моделировали функцией Гаусса, остаточный ток — полиномом 4-ого порядка. За результат измерения принимали численное значение, пропорциональное среднеквадратичному значению (СКЗ) функции, полученной в результате ВП.

Для обработки вольтамперометрического сигнала предложено применение многократного ВП и решены следующие задачи: синтезирован алгоритм подавления граничных помех, определен оптимальный в смысле максимума амплитуды результата масштаб вейвлета, оптимизирован алгоритм ВП для подавления фона, проведено сравнение подавле-

ния модельного белого шума фильтром скользящего среднего и оптимальным вейвлетом.

Показано, что в результате многократного ВП остаточный ток может быть подавлен практически до нуля, в то время как полезный сигнал значительно освобождается от сопутствующих шумов и представляется в виде, допускающем непосредственное измерение его СКЗ.

Разработанный алгоритм применен для обработки реальных сигналов и реализован в ряде автоматизированных специализированных анализаторов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ТА-07М С ВЫСОКИМИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

С.М. Чухланцев,^{1,2} Б.Ф. Назаров,² В.В. Кузнецов,

^{1,2}Т.П. Толмачёва,^{1,2} Ю.А. Иванов

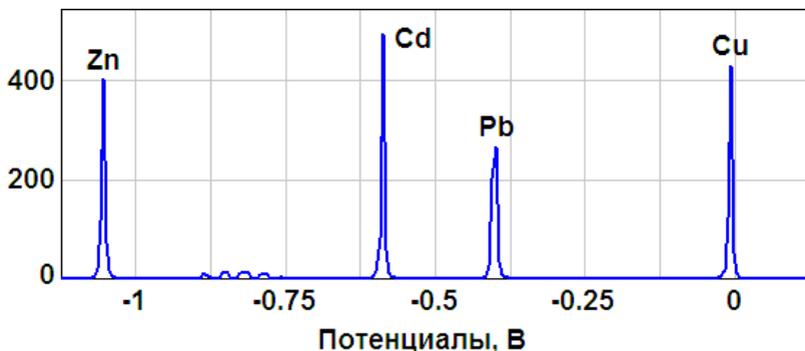
1. Томский политехнический университет, 634050, г. Томск,

пр. Ленина, 30, 634050, г. Томск пр. Ленина, 30

2. ООО «Техноаналит», 634034, г.Томск, пр.Ленина 43

Вольтамперометрические анализаторы серии ТА получили широкое распространение и устойчивый спрос. Исходя из опыта эксплуатации приоритетным фактором их дальнейшего развития является снижение требований к квалификации аналитика и фактора субъективизма. Это подтверждается, например, трудностями возникающими при проведении периодических проверок на местах. Искусственное завышение приборной погрешности анализатора для облегчения этой процедуры нельзя считать правильным.

Решение этой задачи предполагает дальнейшее снижение интеллектуальной нагрузки аналитика при визуализации вольтамперограмм за счет полной автоматизации процедуры их интерпретации. Решение этой комплексной задачи требует пересмотра архитектуры прибора, привлечения последних достижений микроэлектроники, аппаратно-программных средств и математических моделей. В соответствии с этим подходом реализован анализатор ТА-07М. Вольтамперограмма четырех тяжелых металлов снятая на анализаторе приведена на рисунке.



За счет высокой степени компенсации остаточного тока и с сужения пиков обеспечена достоверная автоматическая интерпретации вольтамперной кривой. При этом достигнуто снижение приборной погрешности и повышение чувствительности и разрешающей способности. В частности, показано, что приборная погрешность анализатора ТА-07 может быть снижена до (15–20) % при одновременном упрощении процедуры проведения периодической поверки.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

*О.С. Халенов**, *Е.С. Мустафин**, *В.М. Юров**,
*А.А. Бакибаев***, *М.И. Тартынова***

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
Республика Казахстан, Караганда*

***Томский политехнический университет*

Российская Федерация, Томск

Исследования свойств суперионных кристаллов, таких как RbAg_4I_5 и $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$ и другие, стимулировалось тем, что они нашли применение в качестве источников тока, топливных элементов, сенсоров газа и т.д. Разделение кристаллической решетки при переходе в суперионную фазу на упорядоченную и неупорядоченную позволило теоретически объяснить многие свойства классических твердых электролитов, таких, как например, RbAg_4I_5 . Однако перенос разработанных модельных представлений на сульфаты щелочных металлов оказался не адекватным. Среди сульфатов щелочных металлов ионный транспорт наиболее изучен для сульфатов натрия и лития. Известно, что они являются

ся классическими твердыми электролитами, с резко выраженной температурой фазового перехода в суперионную стадию. С другой стороны, в кристаллах сульфата калия переход в суперионную фазу осуществляется плавно, без четко выраженной температуры фазового перехода.

Объектами исследования данной работы являлись сульфат калия и композиты на его основе. Анализ литературных данных показал, что ионный транспорт в сульфате калия экспериментально изучен недостаточно, результаты и их интерпретация противоречивы. Особый интерес представляет температурный диапазон, предшествующий переходу в суперионную стадию. Это так называемая структурно-чувствительная область. Понимание физических процессов в этом температурном диапазоне является базовым для разработки модельных представлений особенностей перехода в суперионную фазу данного соединения. Поскольку сульфат калия по типу химической связи и строению кристаллической решетки подобен огромному числу соединений, то открывается возможность для поиска новых суперионных кристаллов.

Мы провели измерения вольтамперных характеристик не активированного монокристалла K_2SO_4 при $83\text{ }^\circ\text{C}$ и $130\text{ }^\circ\text{C}$ при наложении внешнего электрического поля вдоль разных кристаллографических направлений, которые определялись на установке ДРОН-УМ1. Измерения проводились перпендикулярном кристаллографической грани (021) направлении и вдоль двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости исходной грани.

В интервале приложенных напряжений вольтамперные характеристики линейны. Анизотропия проводимости наблюдается при разных температурах. При температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$ вольтамперные характеристики сульфата калия, измеренные вдоль разных направлений, практически параллельны в пределах доверительного интервала измерений. Отношение электропроводности вдоль разных кристаллографических направлений из этих данных составляет 3.3:1.7:1, что хорошо согласуется с теоретическими результатами.

Вольтамперные характеристики не активированного кристалла K_2SO_4 , измеренные при $83\text{ }^\circ\text{C}$ также линейны и практически параллельны таковым при $130\text{ }^\circ\text{C}$. Отношение электропроводности вдоль разных направлений при 150 В составляет 3.2:1.6:1. Следовательно, отношение проводимости вдоль разных кристаллографических направлений практически не зависит от температуры. Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что электропроводность сульфата калия в температурной области до $350\text{ }^\circ\text{C}$ определяется одним доминирующим механизмом, который является структурно-чувствительным. Он связан с прыжковой диффузией ионов. Частотный фактор и энергия активации пере-

скока, которые определяют вероятность этого процесса, слабо зависят от ориентации, приложенного напряжения и температуры. Это следует из параллельности полученных вольт-амперных характеристик.

Хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов по анизотропии проводимости сульфата калия позволяет утверждать, что механизм переноса заряда в данном соединении – это миграция ионов по междоузлиям в низкотемпературной области. Миграция катионных вакансий является основным механизмом собственной высокотемпературной проводимости.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Электрохимические методы в исследованиях Донецк/Свердловск/Екатеринбургской школы <i>Х.З. Брайна</i>	3
Вольтамперометрия: библиометрическое исследование с помощью базы данных Chemical Abstracts <i>И.В. Зибарева, Л.С. Филатова</i>	5
Электрохимические методы в бесферментных химических и иммуносенсорах на основе металлорганических комплексов, наночастиц металлов/оксидов. Токсичность наночастиц <i>А.Н. Козицина, Ю.А. Глазырина, Н.Н. Мальшиева, Е.Л. Поморцева, Х.З. Брайна</i>	6
Развитие метода инверсионной вольтамперометрии в Томской электрохимической школе <i>Н.А. Колтакова</i>	9
Вольтамперометрия и стехиография в химическом анализе твердых неорганических веществ и материалов <i>В.В. Малахов</i>	12
Вольтамперные зависимости, высоковольтная импульсная техника, технологии и контроль синтеза наноструктурных неорганических неметаллических покрытий От теории до коммерциализации <i>А.И. Мамаев, В.А. Мамаева</i>	13
Вольтамперометрические сенсоры: от макро к наноструктурированной поверхности <i>Н.Ю. Стожко, Н.А. Малахова, С.Ю. Сараева, Е.В. Викулова, Л.А. Пьянкова, Т.Ю. Добрынина, Х.З. Брайна</i>	16
Электрохимическое изучение взаимодействия свободных радикалов кислорода с поверхностью электродов и с веществами на электродах <i>Фриц Шольц</i>	18
Amperometric gas sensing using room temperature ionic liquids <i>Richard G. Compton, Leigh Aldous, Aoife M. O'Mahony, Emma I. Rogers, F. Javier del Campo</i>	20

**СЕКЦИЯ I. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ
РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ МЕТОДА
ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Влияние повышенных скоростей развертки напряжения на аналитические сигналы тяжелых металлов <i>Н.А. Алексеева, А.И. Каменев, В.А. Кудрявцева, М.А. Соколов</i>	23
Применение метода потенциометрического титрования для исследования свойств карбоксильных катионитов <i>Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева, В.В. Козик, В.В. Петрова</i>	24
Возможности инверсионной вольтамперометрии в определении состава бинарных осадков <i>Т.С. Глызина, Э.М. Габдурахманова, Э.В. Горчаков, З.С. Михайлова, Н.А. Колпакова</i>	25
Инверсионная кулонометрия и ее аналитические возможности <i>С.С. Ермаков</i>	28
Применение фотохимических реакций в вольтамперометрии <i>Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова</i>	29
Аспекты развития и применения электроаналитических систем <i>Ю.А. Иванов</i>	30
Сплавообразование при электроосаждении системы Cu–Cd <i>И.П. Кириенко, Н.В. Иванова</i>	31
Новые реагенты класса формазанов и исследование возможности их применения в вольтамперометрическом анализе <i>Д.Н. Коншина, З.А. Темердаше, О.Б. Воронова, Т.Г. Цюпко</i>	32
Оценка вклада составляющих погрешности измерений в вольтамперометрии <i>Н.П. Пикула, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей</i>	33
К вопросу о появлении «обратных» пиков на вольтамперных кривых <i>А.А. Сечина</i>	34

**СЕКЦИЯ II. СОВРЕМЕННОЕ
СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Применение теоретической электроаналитической химии для описания и исследования динамического строения вещества <i>В.С. Баев, М.С. Чемерис</i>	36
Математическое моделирование в исследовании электрохимического окисления наночастиц металлов <i>Х.З. Брайнина, Е.В. Викулова, Л.Г. Гальперин, Н.Ю. Стожко</i>	39
Теоретические аспекты электроаналитической химии кислотно-основных равновесий в мицеллярных средах ионогенных ПАВ <i>Н.В. Бондарев</i>	40
Электроаналитика антибиотиков и квантовая химия <i>Е.В. Владимирова, А.А. Дунаева, О.М. Петрухин, Е.В. Шипуло</i>	43
Фазовый переход на индифферентной поверхности при Пуассоновском распределении зародышей <i>Гейнман А. Э., Гейнман А.А.</i>	44
Математическое моделирование циклических вольтамперных кривых отдельных зародышей осадка на твердом электроде <i>А. В. Гунцов, Л. В. Гунцова</i>	48
Современная теоретическая электрохимия как основа разработки перспективных средств для электроанализа и коррозионного мониторинга <i>Б.Ф. Назаров</i>	49
Распределение потенциала по поверхности земли в окрестности катодно защищённого подземного металлического сооружения <i>Б.Ф. Назаров, С.М. Чухланцев</i>	51
Влияние экспериментальных условий на величину тока в потенциостатической ИВ <i>В.А. Немов</i>	52
Уравнение линейной потенциодинамической вольтамперной кривой в условиях несимметричного диффузионного поля; Влияние начального (равновесного) потенциала на величину тока в потенциостатической ИВ <i>В.А. Немов, И.А. Калиновский</i>	55

К теории хроновольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Квазиобратимый электродный процесс. <i>А.А. Шилов, А.В. Гунцов</i>	56
Возможности метода линеаризации кривых потенциометрического титрования <i>С.В. Шумар, А.Е. Калинина</i>	57

СЕКЦИЯ III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Датчик с механически обновляемым твердым электродом: от создания до настоящего времени <i>Т.П. Александрова, Л.И. Скворцова, Р.Ю. Бек, А.А. Вайс</i>	59
Золотополимерный электрод для вольтамперометрического анализа <i>М.В. Анищенко, В.В. Шелковников, А.К. Шульга, Ю.С. Матяш</i>	62
Возможности циклического осаждения меди на полимерных мембранных композитах с TiN-проводящим покрытием <i>Н.М. Барышева, Л.Ю. Булдакова, Е.В. Поляков, Н.А. Хлебников, М.Ю. Янченко</i>	63
Электроанализ добавок к электролиту меди с помощью обновляемых электродов из меди и графита <i>Б.Я. Брянский, К.В. Бацук</i>	64
Определение лекарственных препаратов с антидепрессивным действием амперометрическими биосенсорами <i>Д.А. Волоцкая, Э.П. Медянцева, Л.М. Садриева, Г.К. Будников</i>	65
Определение аминифенола и трихлорфенола на органо-модифицированных стеклоуглеродных электродах методом инверсионной вольтамперометрии <i>М.А. Гаврилова, Г.Б. Слепченко, О.А. Мартынюк, Т.И. Щукина</i>	66
Применение нанотехнологий при создании сенсоров и биосенсоров для электроанализа <i>Т.М. Гиндуллина, Г.Б. Слепченко</i>	67
Электрохимический гибридный метод определения <i>Salmonella typhimurium</i> в биологических и природных объектах на основе магнитных наночастиц <i>Ю.А. Глазырина, А.Н. Козицина, Х.З. Брайнина</i>	68

Новые электродноактивные материалы на основе ниобатов, танталатов и ванадатов двухвалентных металлов <i>А.В. Гончаревич, А.Л. Подкорытов, С.А. Штин, Е.В. Якимов, А.Р. Хусаенова, О.С. Токарева</i>	69
Применение наночастиц серебра в вольтамперометрическом определении иодид-ионов <i>Т.Ю. Добрынина, Н.А. Малахова, Х.З. Брайнина</i>	70
Оценка факторов, влияющих на время отклика модифицированных угольно-пастовых электродов <i>А.С. Засухин, Л.К. Неудачина, Р.Р. Хузагалеев</i>	71
Ртутно-каломельный стеклоуглеродный электрод <i>Иванов Ю.И.</i>	72
Особенности формирования ртутно-графитового электрода <i>А.И. Каменев, А.М. Лебедев, А.А. Ищенко</i>	74
Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута в анализе сточных вод <i>Н.А. Малахова, Л.А. Пьянкова, Н.Ю. Стожко, Х.З. Брайнина</i>	75
Оптимизация условий формирования аналитических сигналов тяжелых металлов на графитовых электродах, модифицированных ртутьсодержащими акриловыми полимерами в методе ИВА <i>К. М. Минаев, В. В. Шелковников, К. Ю. Свинаренко</i>	76
Определение сульфид-ионов с использованием сенсора на основе наночастиц висмута <i>Л.А. Пьянкова, Х.З. Брайнина, Н.А. Малахова, Н.Ю. Стожко</i>	77
О возможности использования сажевого электрода в электроаналитической практике <i>П.Д. Халфина, Н.В. Иванова, И.К. Ускова, Е.В. Колодникова</i>	78
Developing Random Network Theory for Carbon Nanotube Modified Electrode Voltammetry: Introduction and Application to Estimating the Potential Drop between MWCNT-MWCNT Contacts <i>Andrew F. Holloway, David A. Craven, Lei Xiao, Javier del Campo and Gregory G. Wildgoose</i>	80

**СЕКЦИЯ IV. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ВАЖНЕЙШИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ, ОРГАНИЧЕСКИХ,
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, А
ТАКЖЕ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Вольтамперометрическое определение кобальта и никеля при совместном присутствии <i>Н.В. Алексеева, Н.В. Иванова, П.Д. Халфина</i>	81
Определение селена (IV) методом анодной инверсионной вольтамперометрии <i>С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова, Э.А. Захарова</i>	82
Адсорбционная полярография и активность гуминовых веществ <i>Н.Ф. Апрелькова, А.Л. Бисикало, С.А. Лапина, Д.Ф. Кушнарев</i>	83
Определение селенат-ионов в растворах электрохимическим способом <i>А.Б. Баешов, С.А. Баешова, А.К. Баешова</i>	84
Применение стеклоглеродного электрода для вольтамперометрического определения оксидных ионов в хлоридных расплавах <i>Н.М. Барбин</i>	88
Вольтамперометрическое изучение механизма сорбции Cr(VI) из водных растворов наноразмерным магнетитом <i>Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко, О.Д. Линников, И.В. Родина</i>	89
Выбор оптимальных условий определения свинца в химических отходах методом инверсионной вольтамперометрии <i>Т. Н. Волгина</i>	91
Вольтамперометрическое определение родия(III) и иридия (III, IV) в различных средах <i>Г.В. Волкова, Н.В. Щеглова</i>	92
Использование физико-химических методов в анализе геологических объектов <i>Э.М. Габдурахманова, Т.С. Глызина, Э.В. Горчаков, З.С. Михайлова, Н.А. Колпакова</i>	93
Определение аминифенола и трихлорфенола на органо- модифицированных стеклоглеродных электродах методом инверсионной вольтамперометрии <i>М.А. Гаврилова, Г.Б. Слепченко, О.А. Мартынюк</i>	96

Исследование антиоксидантной активности с использованием потенциометрического и хроноамперометрического методов анализа <i>Е.Л. Герасимова, Д.П. Варзакова, А.В. Рогозникова, А.В. Иванова, Х.З. Брайнина</i>	97
Особенности вольтамперометрического определения иодид-ионов в гуминовых препаратах <i>В.И. Дерябина, Г.Б. Слепченко, Т.В. Лычева, О.С. Жаркова</i>	98
Инверсионная вольтамперометрия — детектирование качества и безопасности пищевой продукции <i>Л. В. Драчева, Г.Н. Носкова</i>	99
Пробиотические микроорганизмы и обогащение ими пищевых продуктов <i>Л. В. Драчева, Е.И. Короткова, М.В. Букель</i>	100
Определение хрома (VI) и суммарного хрома методом прямой вольтамперометрии с индикаторным электродом в виде золотого микроэлектродного ансамбля <i>Э.А. Захарова, Т. Петрова, Е.Е. Елесова, Г.Н. Носкова</i>	101
Особенности вольтамперометрического определения As(V) на золотом микроэлектродном ансамбле <i>Э.А. Захарова, Г.Н. Носкова, Е.Е. Елесова, А.В. Заичко</i>	102
Определение форм хрома (VI) и (III) в водах методом прямой вольтамперометрии после сорбции хрома (III) на силикагеле <i>Захарова Э.А., Киселева М.А.</i>	103
Вольтамперометрическое поведение пространственно-затрудненных фенолов на стеклоуглеродном электроде <i>Г.К. Зиятдинова, А.А. Гайнетдинова, Г.К. Будников</i>	104
Вольтамперометрия ретинола в среде поверхностно-активных веществ <i>Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Гиниятова, Г.К. Будников</i>	105
Реакции электроокисления куркумина и их аналитическое применение <i>Г.К. Зиятдинова, А.М. Низамова, Г.К. Будников</i>	106
Оценка микроэлементного статуса, тиол-дисульфидного равновесия и антиоксидантной активности с использованием электрохимических методов анализа <i>А.В. Иванова, Н.Ф. Захарчук, Г.В. Харина, С.Ю. Сараева, Л.И. Колядина, Е.Н. Шарафутдинова, Е.Л. Герасимова, Х.З. Брайнина</i>	108

Вольтамперометрические методы в исследовании обменных свойств материалов для мягких контактных линз <i>Н.В. Иванова, П.Д. Халфина, Т.В. Дикунова, К.В. Тарасова</i>	111
Исследование суммарной антиоксидантной активности сыворотки крови человека в норме и патологии методом вольтамперометрии <i>Е.И. Короткова, Е.В. Плотников, Е.В. Дорожко, М. Букель</i>	112
Варианты электрохимического метода для определения групп серусодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах <i>А.В. Костиков, М.В. Бабинцева, И.Ю. Занозин, Л.С. Манахова, И.И. Занозина</i>	113
Потенциометрическое исследование поверхности пемзы и серебряного катализатора окисления метанола <i>О.Г. Кузнецова, Л.П. Тимофеева, Т.П. Огнева</i>	115
Аналитический контроль обезвреживания органических веществ <i>О.С. Кукурина</i>	116
Определение молибдена(VI) в присутствии диэтилдитиокарбамата методом катодной вольтамперометрии <i>Е. А. Лейтес, Е. Ю.Шкарупина</i>	117
Новые расслаивающиеся системы с производными пиразолона в задачах мониторинга <i>О.Б. Логинова, С.В. Темерев</i>	118
Определение фуросемида в биологических жидкостях методом ВА <i>О.А. Мартынюк, Г.Б. Слепченко, Жаркова О.С.</i>	121
Влияние состава фонового электролита на электрохимическое поведение дигидрокверцетина <i>Д.А. Матвеев, Е.А. Арбузова, Н.Ф. Апрелькова, П.Б. Крайкивский</i>	122
Инверсионная вольтамперометрия в контроле высокочистого синтетического корунда <i>А.Ф. Москаленко</i>	123
Определение диборнола методом инверсионной вольтамперометрии <i>Е.Е. Назмутдинова, Е.А. Краснов, Е.В. Дорожко, Е.И. Короткова</i>	124

Кислотно-основные свойства фенолов в неводных растворах <i>Г.Б. Недвецкая, В.С Барнакова, Д.Ф. Кушнарев</i>	125
Синергетический эффект антиоксидантных свойств дигидрокверцетина и лития аскорбата <i>Е.В. Плотников, Е.И. Короткова</i>	126
Физические воздействия на пробу в вольтамперометрическом анализе <i>Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова, Л.Д. Свицова</i>	127
Использование ИВА-метода при определении серы в легированном селениде галлия <i>Е.И. Сачкова, Э.В. Горчаков, Т.Д. Малиновская</i>	131
Возможности вольтамперометрического определения микроэлементов в биологических объектах <i>Г. Б. Слепченко, Э. А. Захарова, В. М. Пичугина, О. Г. Филичкина, Е. Г. Черемпей, Н. П. Пикула, Т. И. Щукина, Н. М.Дубова</i>	134
Особенности определения селена в премиксах, БАД методом амперометрического титрования. <i>Г.Б. Слепченко, Н.М. Дубова, В.М. Пичугина, О.Г. Филичкина, М.О. Андропов В.В. Павлик</i>	135
Электроанализ при определении органических веществ <i>Г.Б. Слепченко, Ю.А. Акенеев, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова, Е.С. Моисеева, О.А. Мартынюк</i>	136
Электрохимические и антиоксидантные свойства новых фосфонатов с 2,6-ди-<i>трет</i>-бутилфенольными группами <i>В.Ю. Тюрин, А.В. Долганов, Ву Яохуань, А.А. Прищенко, Е.Р.Милаева</i>	139
Вольтамперометрия анилина и аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродных электродах <i>И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, П.Д. Халфина</i>	140
Инверсионная вольтамперометрия в создании системы мониторинга безотходных технологий очистки поверхности материалов микро- наноэлектроники <i>С.Ю. Хаханин</i>	141
Возможности инверсионной вольтамперометрии в анализе природных вод <i>А.А. Хващевская, Л.Д. Власкина</i>	144
Инверсионная вольтамперометрия в экологии <i>М.С. Чемерис</i>	145

Электрохимический метод анализа состава и структуры сплавов при сильноточковом воздействии на границу раздела фаз металл–электролит
А.К. Чубенко, Т.И. Дорофеева, А.И. Мамеев.....146

СЕКЦИЯ V. АВТОМАТИЗАЦИЯ И МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Развитие электрохимических методов анализа в Казани и Томская школа электроаналитиков
Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин.....148

Развитие методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии в Московском университете
А.И. Каменев.....151

Инверсионная вольтамперометрия в контроле чистоты материалов микро- наноэлектроники
Т.И. Хаханина.....155

СЕКЦИЯ VI. ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА

Развитие вольтамперометрии на основе виртуальных измерительных средств
М.Р. Вяселев., А.И. Галимов.....159

Предотвращение образования осадка при электродиализе
Е.С. Гуляева, проф. М.Г. Беренгартен.....161

Коммутационный способ получения вольтамперометрического сигнала
В.В. Мошкин, Л.А. Хустенко.....162

Изготовление, свойства и применение углеродных микроэлектродных ансамблей
Г.Н. Носкова, Э.А. Захарова, А.В. Заичко, Е.Е. Елесова, В.И. Чернов.....163

Оценка систематической погрешности измерения аналитических сигналов иода с целью усовершенствования методик его определения <i>С. В. Романенко, Я.Г. Заика</i>	164
Потенциометрическое определение иодид-ионов на основе использования серебряного электрода <i>С. В. Романенко, Я.Г. Заика</i>	165
Развитие пошагового метода математического разделения перекрывающихся сигналов на примере инверсионной вольтамперометрии <i>С.В. Романенко, Н.С. Шеховцова</i>	166
Определение кадмия, свинца и меди на печатных электродах методом инверсионной кулонометрии <i>Д.В. Тимофеева, С.С. Ермаков</i>	167
Влияние режимов электрохимической защиты на степень подавление коррозии и наводороживание трубной стали <i>В.И. Хижняков, А.В. Жилин</i>	168
Обработка вольтамперограмм с применением вейвлет-анализа <i>Л.А. Хустенко, В.В. Мошкин</i>	169
Вольтамперометрический анализатор ТА-07М с высокими метрологическими и эксплуатационными характеристиками <i>С.М. Чухланцев, Б.Ф. Назаров, В.В. Кузнецов, Т.П. Толмачёва, Ю.А. Иванов</i>	170
Электрофизические характеристики чистых и активированных кристаллов сульфата калия <i>О.С. Халенов*, Е.С. Мустафин, В.М.Юров, А.А. Бакибаев, М.И. Тартынова</i>	171

Сборник составлен на основе электронных версий, предоставленных авторами.
Авторская орфография по возможности сохранена.
Оригинал-макет подготовили: А.С. Кабакаев, А.Г. Кагиров, П.В. Бушмакин