

На правах рукописи

**Копытова Наталья Евгеньевна**

**УГОЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯМИ,  
ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**02.00.02 - аналитическая химия**

*Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук*

**Москва - 1997**



Работа выполнена в лаборатории аналитической химии платиновых металлов  
Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Шпигун Л.К.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Салихджанова Р.М.-Ф.  
кандидат химических наук  
Широкова В.И.

Ведущая организация: Тамбовский государственный технический  
университет, кафедра химии

Защита состоится "17" апреля 1997 г. в 12 час. 30 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 002.59.01 в Институте геохимии и аналитической  
химии им.В.И.Вернадского по адресу:  
117975, ГСП-1, Москва, В-334, ул.Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан "14" марта 1997 г.

Ученый секретарь совета  
кандидат химических наук

*Харьковская*

Корчемная Е.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Необходимость анализа природных и промышленных объектов с низким содержанием благородных металлов стимулирует разработку новых и совершенствование существующих методов их определения в присутствии ольного количества сопутствующих элементов. Развитию этого направления в начителной степени способствуют исследования в области проточно-инжеционного анализа (ПИА), расширяющего возможности инструментальной аналитической химии.

Среди разнообразных электрохимических методов определения благородных металлов для использования в ПИА интерес представляют методы потенциометрии ионоселективными электродами (ИСЭ) и амперометрии на химически модифицированных электродах. Это объясняется существенными преимуществами названных электродов по сравнению с другими детекторами: миниатюрность и простота конструкции, низкая стоимость, высокая чувствительность и широкий диапазон определяемых содержаний. В настоящее время создание ПИ систем на основе электрохимических сенсоров с селективным откликом к различным ионным формам благородных металлов находится на начальной стадии развития. Данные об использовании ИСЭ для ПИ определения комплексных анионов золота (III) и катионов серебра (I) ограничены единичными публикациями, а для ионов платиновых металлов вообще не известны. Возможность применения в ПИА химически модифицированных электродов для амперометрического определения ионов благородных металлов также не изучалась. В значительной степени это связано с тем, что применение большинства известных электродных композиций, в частности на основе угольной пасты (УПЭ), в гидродинамических условиях затруднено из-за недостаточной механической стабильности активной поверхности и постепенного вымывания модификатора из фазы электрода. Это приводит к быстрой потере чувствительности, дрейфу нулевой линии и плохой воспроизводимости регистрируемых сигналов. Кроме того, нередко наблюдаемая необратимость отклика и связанная с этим необходимость постоянной регенерации поверхности электродов также препятствуют их использованию для непрерывного детектирования в режиме ПИА. Основой для решения этих вопросов может служить поиск новых электродных материалов. Наиболее проблематичным представляется выбор подходящих модификаторов и способов их иммобилизации в фазе электрода, обеспечивающих высокую чувствительность и селективность электрохимического сигнала в ПИ системах. При этом особенно важное значение имеет нахождение оптимальных условий проявления электродноактивных свойств модификатора в неравновесных гидродинамических условиях.

*Настоящая работа выполнялась в течение 1993-1996 гг. в соответствии с Координационным планом научно-исследовательских работ ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН (тема 2.17.3.1.25а "Разработка эффективных аналитических методов, в том числе проточно-инжеционных,*

электрохимических, спектрофотометрических и биологических для определения состава объектов окружающей среды, медицины и технологии", номер государственной регистрации 01.9.20000512), а также в рамках проекта РФФИ № 95-03-08343а "Теоретическое и экспериментальное изучение механизма формирования динамического отклика проточно-инжекционных сенсоров на основе композиционных мембранных материалов".

**Цель работы** - создание проточно-инжекционных сенсорных систем для потенциметрического и амперометрического определения некоторых благородных металлов на основе использования угольных композиционных электродов (УКЭ), модифицированных тиакраун-соединениями и их аналогами.

**Научная новизна.** Выявлены особенности функционирования и аналитические характеристики проточных электрохимических сенсоров, изготовленных на основе двух типов угольных композиционных материалов и содержащих в качестве модификаторов тиакраун-соединения и их аналоги, ковалентно иммобилизованные на гидрофобном силиконовом носителе (СН) или внедренные в пластифицированную поливинилхлоридную (ПВХ) матрицу. Получены данные о селективных свойствах СН- и ПВХ-УКЭ по отношению к ионам благородных и других металлов в зависимости от природы и структурных особенностей модификатора, общего состава электродной композиции и природы фонового электролита.

Показаны возможности использования 12-18-членных тиакраун-соединений как электродноактивных компонентов потенциметрических сенсоров на анионные хлоридные комплексы золота (III) и платиновых металлов. Исследованы ПИ условия проявления потенциметрического отклика ПВХ-УКЭ по отношению к катионам переходных металлов и серебра и к комплексным анионам других благородных металлов. Найдены общие закономерности и важные различия функционирования электродов с ПВХ-мембранами классического состава и предложенных в работе твердоконтактных ПВХ-УКЭ. Установлено, что последние характеризуются более высокой селективностью отклика к ионам  $Ag(I)$ ,  $Au(III)$  и  $Pd(II)$  в присутствии ионов щелочных и большинства других переходных металлов, а также простых неорганических ионов гидрофобного характера. Обнаружен эффект значительного повышения селективности потенциметрического отклика к гексахлороиридат(IV)-ионам при введении угольного порошка в состав ПВХ-мембраны. Обоснована принципиальная возможность создания бифункциональных сенсоров с двойным динамическим откликом (потенциметрическим и амперометрическим) по отношению к одному и тому же иону металла.

Исследовано влияние ковалентно иммобилизованных на гидрофобном силиконовом носителе молекул 1,4-дитиацикланов и тиакраун-соединений, на вольтамперометрические свойства СН-УКЭ в растворах благородных металлов. Вклад модификатора подтвержден корреляцией между селективностью

электрохимического отклика изученных СН-УКЭ к ионам отдельных металлов и способностью соответствующих привитых тиасоединений извлекать их из проточных растворов. Показаны возможности применения такого типа электродов для амперометрического определения ионов Au(III), Ir(IV) и Pd(II) в режиме ПИА. Предложена рациональная схема ПИА и найдены оптимальные условия инверсионно-вольтамперометрического определения ультрамалых концентраций серебра на СН-УКЭ с привитыми молекулами 1,4,7,10-тетратиациклотетрадекана.

**Практическая значимость работы.** Предложены УКЭ, отличающиеся стабильностью и обратимостью отклика в гидродинамических условиях, а также простотой методики приготовления. Созданы ПИ сенсорные системы для избирательного потенциометрического и/или амперометрического определения ионов Au(III), Ir(IV) и Pd(II) в присутствии меди, железа и других переходных металлов, характеризующиеся достаточно низким пределом обнаружения, селективностью, относительно высокой производительностью и хорошей воспроизводимостью результатов анализа. Разработан ПИ метод инверсионно-вольтамперометрического определения серебра в морской воде, пригодный для использования в условиях судовой лаборатории.

**На защиту выносятся:**

1. Совокупность данных об электрохимических свойствах двух типов угольных композиционных материалов, модифицированных тиакраун-соединениями и их аналогами.
2. Результаты сравнительного изучения чувствительности и селективности потенциометрического и/или амперометрического отклика новых ПВХ- и СН-УКЭ со свойствами ПВХ-мембранных электродов и УПЭ традиционного состава.
3. Данные по созданию ПИ бифункциональных сенсоров на тетрахлоораурат(III)- и гексахлороиридат(IV)-ионы.
4. Результаты вольтамперометрического исследования электродных процессов на химически модифицированных СН-УКЭ.
5. Количественная оценка динамических сорбционных свойств тиасоединений, химически привитых на силиконовом носителе.
6. Амперометрические сенсоры для определения ионов Au(III), Ir(IV) и Pd(II) и оптимальные условия их функционирования в режиме ПИА.
7. Проточно-инжекционный метод инверсионно-вольтамперометрического определения ультрамалых концентраций серебра в морской воде.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на Симпозиуме по проточному анализу (г.Москва, 1994 г.), X Конференции по экстракции (г.Уфа, 1994 г.), VI Международной конференции по проточному анализу (Тоledo, Испания, 1994 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 8 публикациях в виде статей и тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав (обзора литературы и пяти глав экспериментальной части), выводов. Общий объем работы 192 страницы машинописного текста, в том числе 22 таблицы и 48 рисунков. Список литературы содержит 173 наименования работ.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е   Р А Б О Т Ы

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ (глава I)

Литературный обзор состоит из двух частей. В 1-ой части рассмотрено современное состояние ПИ методов определения серебра, золота и металлов платиновой группы. Отмечается, что несмотря на стремительное развитие ПИА и лавинообразное число публикаций в этой области, количество работ по определению благородных металлов до сих пор очень незначительно (менее 50 статей). Среди них большой интерес вызывают несколько статей, посвященных использованию в ПИА электрохимических сенсоров на ионы  $Ag(I)$  и  $Au(III)$ . Данные по ПИ электрохимическому определению платиновых металлов в литературе отсутствуют.

Во 2-ой части обзора обобщены все работы по созданию электрохимических сенсоров на ионы благородных металлов на основе различных электродных материалов. Показано, что развитию этого направления в значительной степени способствовали исследования отечественных специалистов, а именно О.М.Петрухина с сотр., Г.Л.Старобинца и Е.М.Рахманько с сотр., Г.К.Будникова и Н.А.Улаховича с сотр. На основе анализа результатов последних достижений в этой области сделан вывод о том, что одним из наиболее эффективных видов модификаторов для создания электрохимических сенсоров являются липофильные нейтральные экстрагенты, в частности макроциклические соединения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (главы 2-6)

#### Исследованные электродные материалы и техника эксперимента

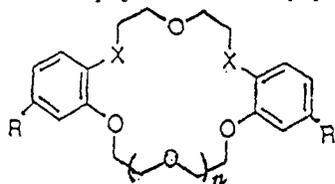
В работе изучены несколько типов электродных материалов, средний состав которых представлен в табл.1.

Таблица 1

Состав изученных электродных материалов (в %, масс.)

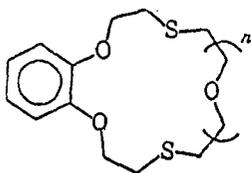
Тип электрода	ПВХ	Пластификатор (связующее)	Угольный порошок	Модификатор
ПВХ-УКЭ	20	30 - 40	30 - 35	5 - 20
ПВХ-Э	30 - 33	60 - 65	0	2 - 10
СН-УКЭ	0	30 - 35	50	15 - 20
УПЭ	0	30 - 35	65 - 70	0

В качестве реагентов-модификаторов в ПВХ-УКЭ и ПВХ-Э использовали синтезированные макроциклические соединения класса дибензо-18-краун-6 и ибензо-21-краун-7 с общей формулой



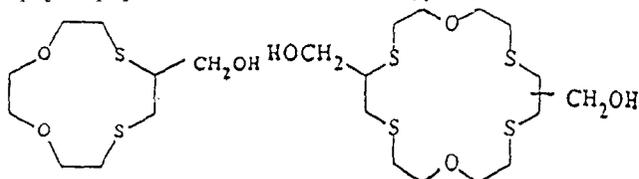
- I.  $n=1, X=O, R=H$  (ДБ18К6)
- II.  $n=1, X=NH, R=H$  (ДБ18(NH)<sub>2</sub>К6)
- III.  $n=1, X=S, R=H$  (ДБ18S<sub>2</sub>К6)
- IV.  $n=1, X=S, R=C(CH_3)_3$  (*tBu*)<sub>2</sub>ДБ18S<sub>2</sub>К6)
- V.  $n=2, X=S, R=H$  (ДБ21S<sub>2</sub>К7);

ионобензодитиакраун-эфир с общей формулой



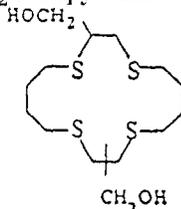
- VI.  $n=0$  (Б12S<sub>2</sub>К4)
- VII.  $n=1$  (Б15S<sub>2</sub>К5)
- VIII.  $n=2$  (Б18S<sub>2</sub>К6);

накраун-эфир и политиацикланы с функциональными -CH<sub>2</sub>OH группами

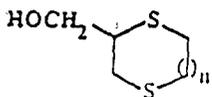


IX. [12]S<sub>2</sub>К4

X. [18]S<sub>4</sub>К6



XI. [16]анS<sub>4</sub>



XII.  $n=1$  ([6]анS<sub>2</sub>)

XIII.  $n=2$  ([7]анS<sub>2</sub>)

В качестве модификаторов СН-УКЭ исследовали циклические тиасоединения IX-XIII), ковалентно иммобилизованные на поверхности гидрофобного иликонового носителя с карбоксильными радикалами. Синтез исходных веществ и их иммобилизация выполнены Э.И.Троянским с сотр. (ИОХ им.Н.Д.Зелинского АН). Содержание привитых реагентов составляло  $(150 \pm 30)$  мкМ/г.

Электрохимические измерения проводили без удаления кислорода при комнатной температуре в двухканальной ПИ системе, схематически изображенной на рис.1. Использовали лабораторные конструкции проточных электрохимических ячеек, изготовленных из тефлона. Циклические вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала регистрировали в режиме "остановленного потока". Гидродинамические вольтамперограммы регистрировали, измеряя ПИ сигналы при различных значениях внешнего потенциала поляризации  $E_0$ .

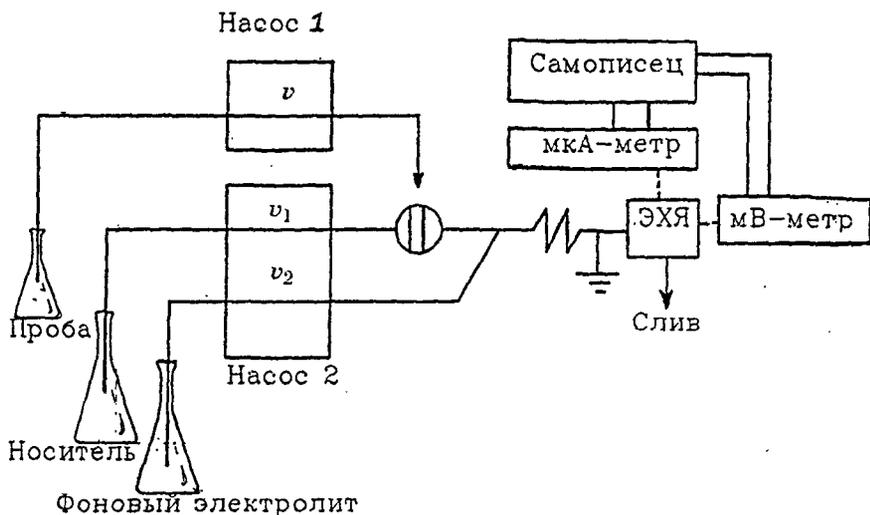


Рис.1. Схематическое изображение ПИ системы для электрохимических измерений

Расчет факторов относительной селективности вели по формуле:  $F_{X,Y} = (H_Y - H_X) / H_X$  где  $H$  - высота пика, обусловленная соответствующими изменениями потенциала  $\Delta E$  или тока  $\Delta I$ , а  $X$  и  $Y$  - символы, обозначающие основной и посторонний ионы, соответственно.

### Электрохимические свойства ПВХ-УКЭ в гидродинамических условиях

Изучены возможности использования ПВХ-УКЭ в качестве потенциометрических сенсоров на ионы благородных металлов. В задачу этих экспериментов входило также сопоставление чувствительности и селективности потенциометрических откликов изготовленных ПВХ-УКЭ со свойствами ПВХ-Э в режиме ПИА. Такое сравнение позволило выявить особенности механизма формирования ПИ сигнала в системах на основе ПВХ-УКЭ и определить характер зависимости их свойств от структуры модификатора и других факторов.

Исследования проводили в ПИ системе (рис.1) при следующих значениях рабочих параметров:  $V_0 = 300$  мкл,  $v_1 = 1.2$  мл/мин,  $v_2 = 0.8$  мл/мин. Общее время  $T$  пребывания инжектируемой зоны составляло 25 с, включая время  $t_d$  движения образца от точки ввода до электрода, равное 10 с. Время контакта раствора с поверхностью индикаторного электрода  $\Delta t$  составляло 15 с.

### Потенциометрический отклик к ионам благородных и других металлов

На рис.2 представлены типичные потенциометрические сигналы, полученные для ПВХ-УКЭ с DBS<sub>2</sub>18K6, при введении равных микрообъемов 0.01 М растворов солей различных металлов. Видно, что такого типа электрод проявляет чувствительность по отношению к катионам Ag(I) и анионным хлоридным

омплексам Au(III), Ir(IV) и Pd(II). Сопоставление результатов ПИ изучения — — — — —  
 войств ПВХ-УКЭ, модифицированных ДБ18S<sub>2</sub>K6 и его аналогами (соед. I-V),  
 оказало, что последовательность изменения высот потенциометрического отклика  
 $I = |\Delta E|$  в отношении ионов изученных металлов сохраняется и соответствует  
 ледующему ряду: Au(III) > Ir(IV) > Ag(I) > Hg(II) > Pd(II) > Fe(III) > Pt(IV) >  
 u(II) >> Pb(II), Ni(II), Co(II), Cd(II).

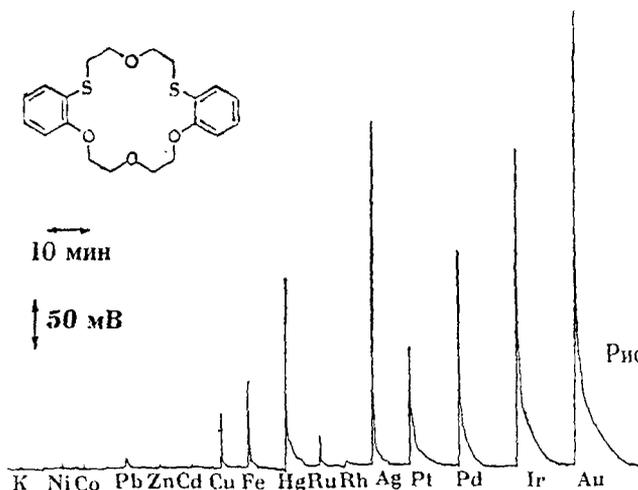
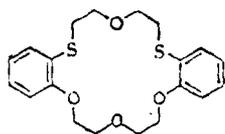


Рис.2. ПИАграмма для ПВХ-УКЭ с ДБ18S<sub>2</sub>K6. C<sub>м</sub> = 0.01 М. Фоновый-электролит-0.4М NaClO<sub>4</sub>

Из сопоставления данных для немодифицированного ПВХ-УКЭ и электродов, модифицированных соединениями I-III, которые приведены на рис.3, следует, что введение гетероатомов серы в молекулу макроциклического модификатора приводит к заметному повышению значений  $\Delta E$  почти ко всем изученным ионам благородных металлов по сравнению с O- и N-производными.

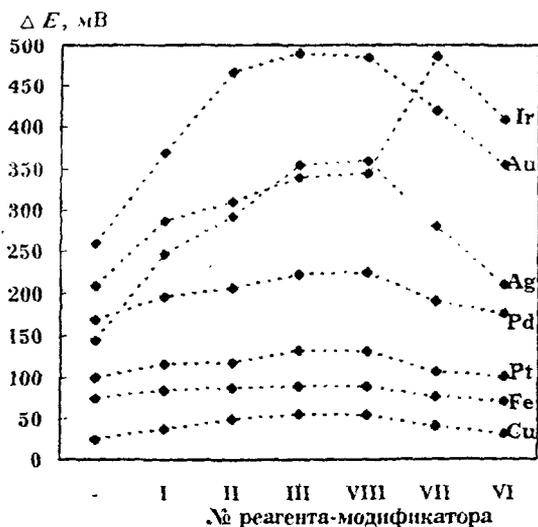


Рис.3. Изменения высот пиков  $\Delta E$ , детектируемых на ПВХ-УКЭ, модифицированных различными бензозамещенными краун-эфиров. Фоновый электролит - 0.4 М NaClO<sub>4</sub>.

Наиболее заметно этот эффект проявляется в отношении комплексных анионов Au(III), Ir(IV) и катионов Ag(I). При переходе от ДБ18S<sub>2</sub>K6 (соед.III) к (tBu)<sub>2</sub>ДБ18S<sub>2</sub>K6 (соед.IV) значения ΔE также возрастают, особенно в случае катионов Ag(I). Увеличение размера цикла в молекуле модификатора в ряду B12S<sub>2</sub>K4, B15S<sub>2</sub>K5, B18S<sub>2</sub>K6 приводит к возрастанию потенциометрического сигнала для катионов Ag(I) и анионных хлоридных комплексов Au(III), Pd(II) и Pt(IV). Напротив, значения ΔE, отвечающие скачку потенциала при введении в систему растворов Ir(IV), заметно уменьшаются в ряду B15S<sub>2</sub>K5 > B12S<sub>2</sub>K4 > B18S<sub>2</sub>K6. При этом высоты пиков для ПВХ-УКЭ с B18S<sub>2</sub>K6 и ДБ18S<sub>2</sub>K6 металлов практически одинаковы.

Исследование потенциометрических свойств ПВХ-УКЭ, модифицированных 12-18-членными тиакраун-соединениями (соед. IX-XI) и 1,4-дитиацкланами (соед. XII-XIII) с функциональными CH<sub>2</sub>OH-группами показали, что высота их динамического отклика по отношению ко всем изученным ионам металлов возрастает в 2-3 раза по сравнению с соответствующим откликом для немодифицированного электрода. В целом, наблюдаемый порядок изменения высот детектируемых сигналов, относящихся к различным металлам, совпадает с соответствующим рядом, полученным при изучении ПВХ-УКЭ с бензозамещенными дитиакраун-эфиров. Высота пиков, соответствующих электродному отклику в растворах хлорокомплексов платиновых металлов уменьшается в ряду Ir(IV) > Pd(II) > Pt(IV) >> Ru(IV) > Rh(III).

Установлено, что хотя замена фонового электролита и не нарушает порследовательность изменения чувствительности отклика ПВХ-УКЭ в отношении всех изученных ионов, природа электролита оказывает существенное влияние на абсолютное значение регистрируемого скачка потенциала ΔE. Высоты пиков, детектируемых при введении в систему растворов серебра, имеют максимальное значение при использовании в качестве фонового электролита нитрата натрия. В случае анионных хлоридных комплексов Au(III) и платиновых металлов порядок уменьшения высоты детектируемого сигнала соответствует ряду NaClO<sub>4</sub> > NaNO<sub>3</sub> > NaCl. При этом ширина основания пиков t<sub>b</sub> для всех ионов металлов несколько уменьшается в обратном порядке. Изучение эффекта влияния катиона фонового электролита показало, что практически во всех случаях некоторое понижение высоты детектируемого сигнала наблюдается в ряду HCl > KCl > NaCl > LiCl.

По полученным экспериментальным данным для ПВХ-УКЭ были рассчитаны факторы потенциометрической селективности к ионам различных металлов относительно тетрахлооропалладат(II)-ионов. В частности, на рис.4 представлены значения F<sup>пот</sup><sub>Pd,M</sub> для немодифицированного ПВХ-УКЭ и электродов, модифицированных серией бензозамещенных краун-эфиров. Видно, что введение модификатора в состав электрода приводит к резкому увеличению селективности отклика по отношению к катионам Ag(I), а также к хлороаурат(III)- и гексахлороиридат(IV)-анионам. В случае дибензолпроизводных численные значения

$F_{Pd, M}^{пот}$  уменьшаются в ряду: Au(III) > Ag(I), Ir(IV) > Pd(II) > Pt(IV) > Fe(III) > Cu(II). Для ПВХ-УКЭ, модифицированных монобензодитиакраун-эфирами, изменение селективности отклика по отношению к гексахлороиридат(IV)-ионам соответствует ряду B15S<sub>2</sub>K5, B12S<sub>2</sub>K4 > B18S<sub>2</sub>K6. Значения факторов селективности для ионов серебра (I) также сильно зависят от размера макроциклического кольца, увеличиваясь при переходе от 12-членных к 18-членным соединениям. Численные значения факторов селективности для других изученных ионов малы и практически не изменяются.

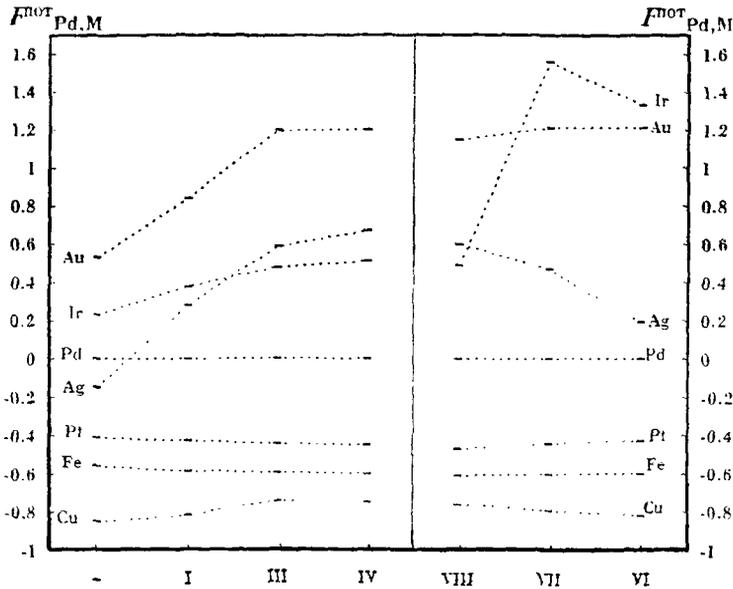


Рис.4. Сравнительная диаграмма изменения значений факторов относительной потенциометрической селективности для немодифицированного ПВХ-УКЭ и электродов, модифицированных различными краун-соединениями.

Характер изменения значений факторов потенциометрической селективности относительно хлоропалладат(II)-ионов, полученных для ПВХ-УКЭ, содержащих соединения IX-XII, аналогичен. При этом наибольший эффект влияния размера цикла отмечается в случае детектирования катионов серебра. Увеличение числа гетероатомов серы особенно заметно сказывается на величине отклика по отношению к ионам Ag(I), Au(III) и Pd(II).

Для понимания общих процессов, лежащих в основе механизма действия модифицированных ПВХ-УКЭ, и эффекта добавки С-частиц в состав электродного материала, представляло интерес провести исследование динамического отклика традиционных ПВХ-электродов, содержащих те же макроциклические модификаторы.

Электродноактивные свойства тиакраун-эфиров и их аналогов в составе ПВХ-Э

Результаты потенциометрических измерений, проведенных в ПИ системе при детектировании аналитического сигнала на ПВХ-Э, показали, что все изученные электроды характеризуются отрицательным (анионным) откликом по отношению к ионам Au(III) и платиновых металлов и катионным откликом к ионам серебра. Как видно из рис.5, такого типа ПВХ-Э обладают наибольшей чувствительностью по отношению к хлороаурат(III)-ионам. Что касается комплексных анионов металлов платиновой группы, то высота потенциометрического отклика уменьшается в ряду: Pd(II) > Pt(IV) > Ir(IV) > Ru(IV) > Rh(III). Кроме того, электрод проявляет заметную чувствительность к ионам серебра (I) и ртути (II).

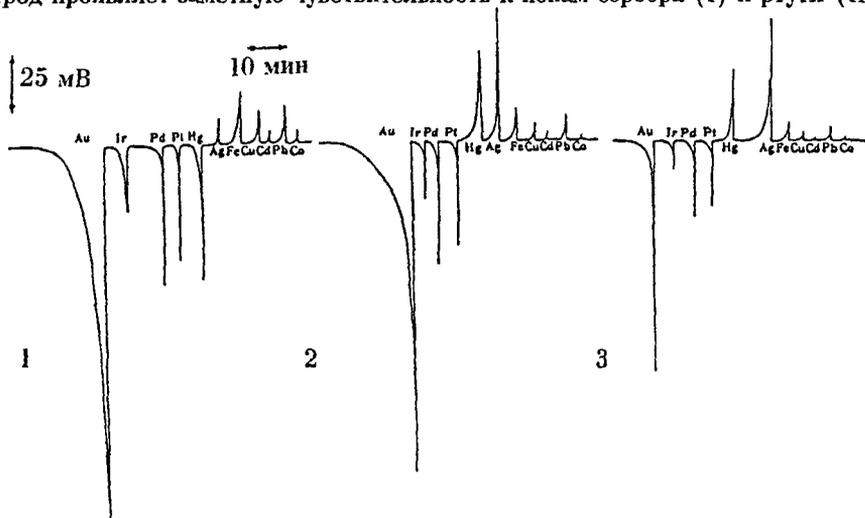


Рис.5. ПИАграммы для ПВХ-Э на основе мембраны с ДБ21S<sub>2</sub>К7.  $C^o_M = 0.01$  М. Фоновый электролит: 1 - NaCl, 2 - NaNO<sub>3</sub>, 3 - NaClO<sub>4</sub>

Таким образом, абсолютные значения высот пиков в случае ПВХ-Э, существенно ниже, чем соответствующие высоты для ПВХ-УКЭ. Примечательным является и тот факт, что изменение природы фонового электролита в ряду NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub> приводит к двум противоположным эффектам, наблюдаемым в отношении анионных хлорокомплексов благородных металлов: возрастание высоты пика  $\Delta E$  для ПВХ-УКЭ и уменьшение для ПВХ-Э.

Особенности механизма функционирования ПВХ-УКЭ

Сопоставление экспериментальных данных, полученных для электродов с гидрофобными поливинилхлоридными и композиционными мембранами, модифицированными одинаковыми соединениями, показало, что в основе формирования их потенциометрического отклика лежат гетерогенные процессы с участием молекул модификатора. Однако, динамические характеристики ПВХ-УКЭ

и ПВХ-Э заметно различаются. Типичные количественные характеристики профиля ПИ сигналов, регистрируемых на ПВХ-УКЭ и ПВХ-Э, в растворах Au(III), Ag(I) и Ir(IV) на фоне 0.4 M NaClO<sub>4</sub> представлены в табл.2.

Таблица 2

Количественные характеристики профиля пиков, соответствующих потенциометрическому отклику ПВХ-УКЭ и ПВХ-Э, модифицированных ДБ18S<sub>2</sub>K6, в условиях ПИ системы. (C<sup>0</sup><sub>M</sub> = 0.01 M, фоновый электролит - 0.4M NaClO<sub>4</sub>; n=4, P=0.95)

Параметры ПИ сигнала	ПВХ-УКЭ			ПВХ-Э		
	Ag(I)	Au(III)	Ir(IV)	Ag(I)	Au(III)	Ir(IV)
$\Delta E$ , мВ	400±5	469±5	330±4	70±2	187±3	41±1
$t_b$ , с	368±8	932±18	576±12	162±4	288±6	90±3

Сопоставление найденных значений высоты  $\Delta E$  и ширины  $t_b$  пиков свидетельствуют о том, что ПВХ-УКЭ проявляет большее "сродство" к указанным ионам, а сам процесс потенциалообразования представляется более сложным, чем в случае ПВХ-Э.

На рис.6 представлена сравнительная диаграмма факторов потенциометрической селективности для ПВХ-УКЭ и ПВХ-Э, модифицированных ДБ18S<sub>2</sub>K6, и соответствующих факторов для ПВХ-Э, мембрана которого содержит типичный аннообменник (каприлат тетраоктиламмония).

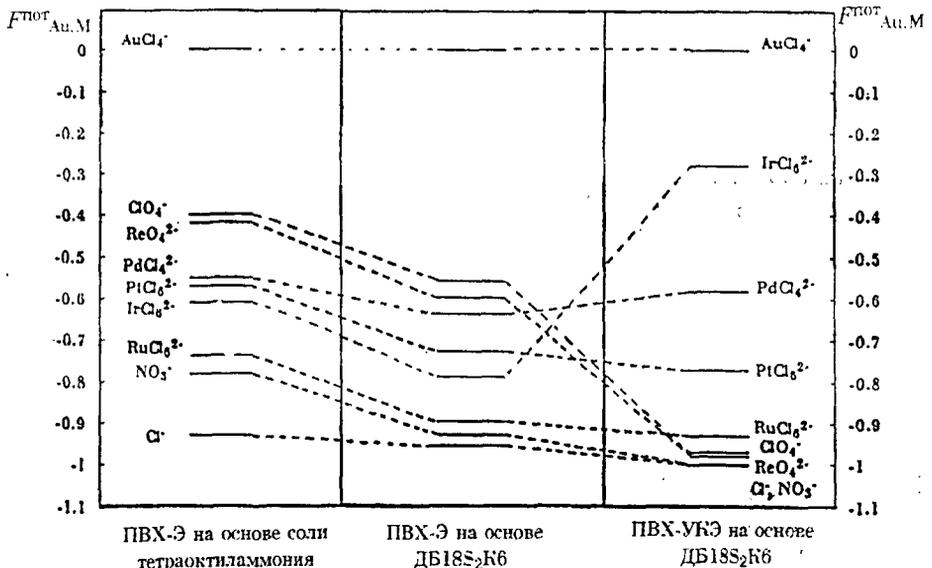


Рис.6. Сравнительная диаграмма изменения значений  $F^{\text{пот}}_{\text{Au,M}}$  для ПВХ-УКЭ и ПВХ-Э, модифицированных ДБ18S<sub>2</sub>K6, и ПВХ-Э, содержащего каприлат тетраоктиламмония. C<sup>0</sup><sub>M</sub> = 0.01 M.

Видно, что порядок изменения селективности динамического отклика для ПВХ-Э на основе  $\text{DB18S}_2\text{K6}$  и соли тетраэтиламмония в целом совпадает. Однако, селективность отклика к анионам золота (III) в случае ПВХ-Э на основе  $\text{DB18S}_2\text{K6}$  выше, что указывает на специфичность взаимодействия ионов золота (III) с этим модификатором. Для ПВХ-УКЭ приведенный порядок селективности нарушается, а именно сильно возрастает селективность к ионам иридия (IV) и происходит резкое снижение чувствительности отклика к простым гидрофобным ионам, например к перхлорат-ионам. Кроме того, ПВХ-УКЭ практически не реагируют на присутствие в проточном растворе ионов щелочных, щелочноземельных и большинства других переходных металлов, кроме ионов  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . При этом следует уточнить, что мешающее влияние меди и железа проявляется только при концентрациях выше 1 мМ и зависит от состава электродного материала и фонового электролита.

Основная особенность ПВХ-УКЭ заключается в том, что эти электроды характеризуются чувствительностью динамического отклика к ионам благородным металлов не только по потенциалу, но и по току. Таким образом, открывается возможность создания бифункциональных электрохимических сенсоров, то есть сенсоров, позволяющих одновременно регистрировать потенциометрический и амперометрический сигналы, зависящие от концентрации одного и того же иона в инжектируемом растворе.

### Циклическая вольтамперометрия ионов благородных металлов на химически модифицированных СН-УКЭ

Эффект влияния природы химически привитых тиасоединений на электрохимические свойства СН-УКЭ в растворах благородных металлов изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Данные, характеризующие вольтамперометрическое поведение серебра, на всех изученных электродах, суммированы в табл.3.

Таблица 3

Основные вольтамперометрические характеристики 0.1 мМ раствора серебра (I) на СН-УКЭ (фоновый электролит - 0.5 М  $\text{NaClO}_4$ ). Скорость сканирования напряжения поляризации - 50 мВ/с

Модификатор	$I_{\text{ПК}}$ , мкА	$I_{\text{ПА}}$ , мкА	$x_p$	$E_{\text{ПК}}$ , В	$E_{\text{ПА}}$ , В	$\Delta E_p$ , В
-	2.2	2.7	0.29	0.05	0.38	0.33
[6]ан $\text{S}_2$	2.4	2.8	0.30	0.04	0.37	0.33
[7]ан $\text{S}_2$	3.2	5.8	0.54	-0.01	0.37	0.38
[12] $\text{S}_2\text{K4}$	3.6	6.3	0.57	-0.04	0.36	0.40
[16]ан $\text{S}_4$	4.9	6.9	0.70	-0.08	0.35	0.43
[18] $\text{S}_4\text{K6}$	5.8	7.6	0.72	-0.14	0.34	0.48

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления серебра (I) на СН-УКЭ, главным образом, происходит с участием привитых молекул модификатора. Величина тока пиков восстановления ионов серебра и его последующего окисления возрастает в ряду привитых реагентов  $[6]anS_2 < [7]anS_2 < [12]S_2K_4 < [16]anS_4 < [18]S_4K_6$ . При этом ток пика восстановления  $I_{пк}$ , регистрируемый на СН-УКЭ с привитыми молекулами  $[18]S_4K_6$ , почти в 7 раз превышает значение катодного тока, регистрируемого на УПЭ. "Лигандный" эффект проявляется также в значительном сдвиге потенциала пика восстановления  $E_{пк}$  серебра в катодную область, особенно в случае СН-УКЭ с привитыми тетрагидраурн-соединениями. Тот факт, что потенциал пика анодного растворения серебра (0) практически не зависит от природы модификатора, указывает на вероятность электролитического разрушения комплексов серебра в процессе его восстановления.

Специфика вольтамперометрического поведения золота (III) на СН-УКЭ также в значительной степени определяется гетерогенным взаимодействием ионов золота с привитыми молекулами тиамacroцикла. Циклические вольтамперограммы слабых кислотных хлоридных растворов золота (III) содержат катодно-анодные пики, разность потенциалов между которыми  $\Delta E_p$  свидетельствует о необратимости наблюдаемого электродного процесса. Значение разности  $\Delta E_p$  увеличивается в ряду реагентов  $[12]S_2K_4 < [16]anS_4 < [18]S_4K_6$ . С ростом скорости сканирования напряжения поляризации  $v$  потенциал пика восстановления  $E_{пк}$  смещается в более отрицательную область потенциалов, а потенциал пика окисления  $E_{па}$  становится более положительными, что также характерно для необратимых процессов с замедленным переносом электрона (рис.7). Установлено, что использование СН-УКЭ с  $[18]S_4K_6$  позволяет более, чем в два раза, увеличить токи электровосстановления и электроокисления золота по сравнению с немодифицированным электродом.

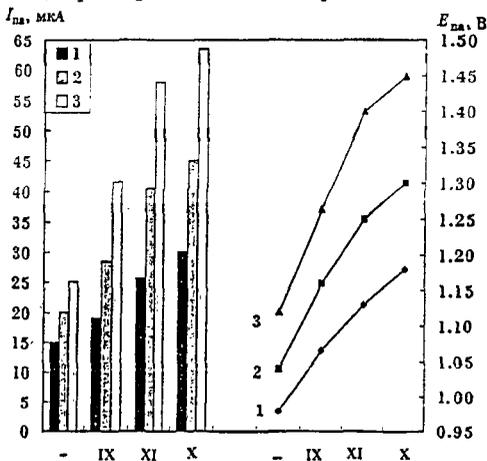


Рис.7. Характеристики анодного пика золота (0.1 мМ), полученные на СН-УКЭ в зависимости от природы модификатора при различных  $v$  (мВ/с): 1- 20, 2- 50, 3- 100.

Исследование редокс - поведения ионов палладия (II) на СН-УКЭ показало, что на циклических вольтамперограммах растворов хлоропалладат (II)-ионов удается наблюдать только один четкий пик электрорастворения палладия, в то время как процесс электровосстановления ионов палладия начинается при потенциале около -0.1 В, и пик перекрывается разрядом фона. Как и в случае электрорастворения золота, пик окисления палладия на СН-УКЭ с привитыми макроциклами обнаруживается при более положительных потенциалах, чем на немодифицированном СН-УКЭ. Наблюдаемая величина смещения  $\Delta E_{\text{па}}$  увеличивается в ряду соединений  $[12]S_2K4 < [18]S_4K6 < [16]анS_4$ . Приведенный ряд также соответствует порядку увеличения пика анодного тока. Пики токов окисления  $I_{\text{па}}$  палладия возрастают по мере повышения скорости развертки  $v$ .

На циклических вольтамперограммах растворов гексахлороиридата (IV), полученных на СН-УКЭ, наблюдаются два четких пика, параметры которых существенно зависят от структуры привитых молекул в составе СН-УКЭ и отличаются от соответствующих характеристик, найденных в аналогичных условиях при использовании УПЭ (табл.5).

Таблица 5

Величины токов (в мкА) и потенциалов (в В) пиков восстановления и окисления ионов иридия на модифицированном СН-УКЭ (концентрация  $Ir(IV)$  - 0.5 мМ, носитель - 0.05 М HCl, фоновый электролит - 0.5 М раствор NaCl)

Модификатор	$v, \text{ мВ/с}$							
	50		100		50		100	
	$I_{\text{рк}}$	$I_{\text{па}}$	$I_{\text{рк}}$	$I_{\text{па}}$	$E_{\text{рк}}$	$E_{\text{па}}$	$E_{\text{рк}}$	$E_{\text{па}}$
-	7.5	7.0	9.0	8.5	0.500	0.960	0.460	0.980
[6]анS <sub>2</sub>	12.0	10.0	16.5	14.5	0.500	0.955	0.460	0.975
[7]анS <sub>2</sub>	12.5	11.0	17.0	15.5	0.495	0.950	0.455	0.965
[12]S <sub>2</sub> K4	16.5	14.5	22.0	19.5	0.490	0.870	0.445	0.905
[16]анS <sub>4</sub>	20.5	16.5	26.5	22.0	0.480	0.855	0.430	0.895
[18]S <sub>4</sub> K6	18.0	15.5	23.5	20.5	0.485	0.860	0.440	0.900

Из приведенных данных следует, что наличие привитых молекул тиакраун-соединений в фазе СН-УКЭ приводит к заметному увеличению измеряемых токов пиков восстановления  $I_{\text{рк}}$  и особенно пиков окисления  $I_{\text{па}}$  ионов иридия по сравнению с немодифицированным СН-УКЭ. Одновременно с возрастанием катодного тока при переходе от немодифицированного СН-УКЭ к электроду с привитыми тиамакроциклами, положение пика первичного катодного полуцикла несколько смещается в направлении более отрицательных потенциалов. Этот эффект также указывает на возможное образование поверхностных комплексов между ионами иридия (IV) с привитыми молекулами лиганда,

восстанавливающихся труднее, чем исходные хлорокомплексы. Наряду с этим, введение тиамакроцикла в состав электродного материала не только приводит к росту анодного тока по сравнению с УПЭ, но и заметно облегчает процесс окисления восстановленной формы иридия.

Рассмотрение результатов проведенных исследований показывает общность характера вольтамперометрического поведения изученных СН-УКЭ в растворах благородных металлов. Состав электродной композиции, состоящей из смеси электрохимически инертного твердого носителя с ковалентно закрепленными химически активными (ионочувствительными) центрами и электропроводящего материала, существенно влияет на характер наблюдаемых редокс-процессов. Очевидно, что механизм процесса электровосстановления включает хемосорбцию ионов металлов в виде комплексов с фиксированными лигандами ( $\sim L$ ) на поверхности электрода. Поверхностная реакция комплексообразования протекает быстро и имеет равновесный характер, а электродный процесс отличается от обратимого и скорее всего контролируется скоростью гетерогенного переноса электрона. Можно предположить, что при протекании фонового электролита  $Kt^+An^-$  через электрохимическую ячейку на поверхности СН-УКЭ первоначально образуется адсорбционный слой  $LKt^+An^-$ . Этот слой функционирует как "сито", повышая эффективность электровосстановления одного вида ионов и препятствуя процессам с участием других ионов, не склонных к специфическим взаимодействиям с привитыми тиасоединениями. Кроме того, наличие твердого носителя в фазе электрода существенно улучшает его механическую прочность по сравнению с УПЭ. Все это позволяет рассматривать предложенные СН-УКЭ как один из перспективных индикаторных электродов в ПИ амперометрии.

### **Проточно-инжекционные системы для определения Au(III), Ir(IV) и Pd(II)**

Предложенные УКЭ были использованы при разработке ПИ сенсорных систем для электрохимического определения отдельных благородных металлов.

#### Системы на основе ПВХ-УКЭ

ПВХ-УКЭ были использованы в качестве бифункциональных сенсоров в ПИ системах для определения гексахлороиридат(IV)- и тетрахлороаурат(III)-ионов в водных растворах.

Определение иридия (IV). Из всех изученных макроциклических модификаторов для создания бифункционального сенсора на ионы иридия (IV) был выбран  $B15S_2K_5$ . На основании кинетических исследований установлено, что в динамическое время потенциометрического отклика  $\tau_{80}$  для 0.1 мМ раствора иридия (IV) составляет 50 с, а время амперометрического отклика - 20 с. В соответствии с этим подобраны следующие оптимальные параметры ПИ системы для его электрохимического определения:  $v_1 = 0.6$  мл/мин,  $v_2 = 0.4$  мл/мин;  $V_0 =$

500 мкл (потенциометрический сигнал) и  $V_0 = 200$  мкл (амперометрический сигнал).

В указанных условиях получены динамические электродные функции ПВХ-УКЭ по отношению к ионам иридия (IV) (рис.8а). Установлено, что потенциометрическая функция  $\Delta E = f(\lg C_{Ir})$ , линейна в широком диапазоне концентраций  $10^{-5} - 0.01$  М, а линейный диапазон функции амперометрического отклика  $\Delta I = f(C_{Ir}) - 1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$  М. Время единичного ПИ потенциометрического определения варьируется от 60 с до 600 с при анализе проб, содержащих  $10^{-5}$  М иридия (IV) и 0.01 М, соответственно. Что касается продолжительности одного измерения амперометрического сигнала, то оно не превышает 160 с.

Расчитанные значения факторов селективности графически представлены на рис.8б и указывают на высокую избирательность как потенциометрического, так и амперометрического отклика по отношению к гексахлороиридат(IV)-ионам. Однако селективность потенциометрического отклика выше. Особенно это относится к ионам золота (III), степень мешающего влияния которого при проведении амперометрических измерений велика.

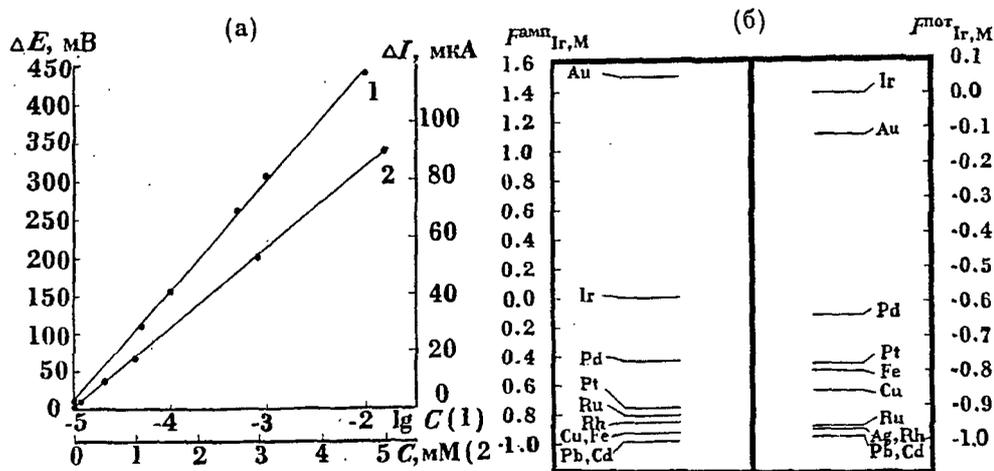


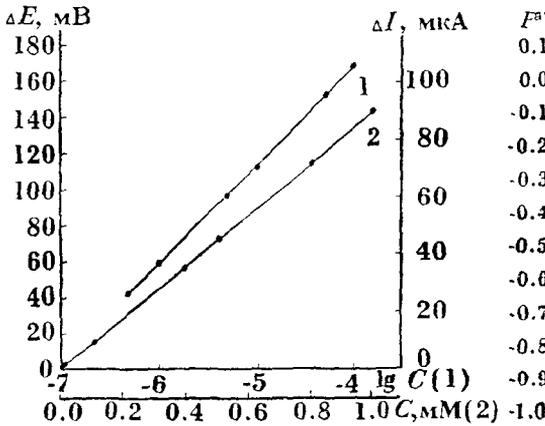
Рис.8. Динамические электродные функции (а) и факторы относительной селективности (б) для потенциометрического (1) и амперометрического (2) откликов ПВХ-УКЭ с Б15S<sub>2</sub>K5 по отношению к ионам иридия (IV). Фоновый электролит - 0.5 М NaCl

Определение золота (III). Для создания бифункционального сенсора, характеризующегося обратимостью отклика к ионам золота (III), был выбран ПВХ-УКЭ с ДБ18S<sub>2</sub>K6. Установлены зависимости высоты детектируемого сигнала от параметров ПИ системы, влияющих на время контакта  $\Delta t$  исследуемого

раствора с поверхностью электрода. При прочих равных условиях высота  $\Delta E$  сильно зависит от объема вводимой пробы и достигает постоянного значения при  $V_0 = 400$  мкл. Зависимости высоты пика от скорости потока носителя  $v_1$  и скорости подачи фонового электролита  $v_2$  имеют форму кривых с максимумом, соответствующим значению  $v_1 = 2.8$  мл/мин ( $v_2 = 1.5$  мл/мин,  $V_0 = 300$  мкл) и  $v_2 = 1.5$  мл/мин ( $v_1 = 1.5$  мл/мин,  $V_0 = 300$  мкл). На основании полученных зависимостей и с учетом дисперсии инжектируемого раствора были выбраны следующие оптимальные параметры ПИ системы:  $V_0 = 400$  мкл,  $v_1 = 2.0$  мл/мин,  $v_2 = 1.2$  мл/мин. Время контакта  $\Delta t$  в такой системе составляет 12 с.

На рис.9 представлены динамические функции потенциметрического и амперометрического откликов предложенного сенсора и факторы относительной селективности по отношению к хлороаурат(III)-ионам, полученные в оптимальных условиях. Функция потенциметрического отклика  $\Delta E = f(\lg C_{Au})$  линейна в диапазоне концентраций  $5 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-4}$  М золота (III) и характеризуется наклоном порядка 55 мВ/рС. Время единичного определения не превышает 300 с. Функция амперометрического отклика  $\Delta I = f(C_{Au})$  линейна в диапазоне концентраций  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-3}$  М золота(III). Максимальная продолжительность регистрации амперометрического сигнала - 120 с.

(а)



(б)

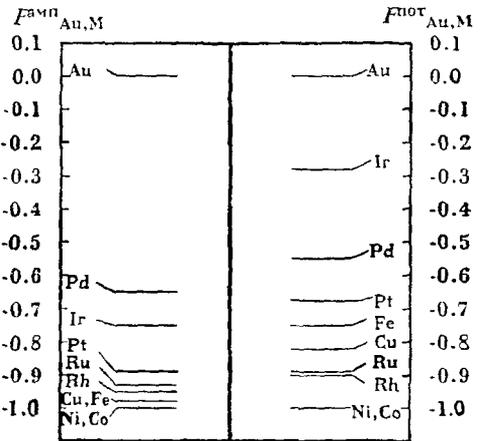


Рис.9. Динамические электродные функции (а) и факторы относительной селективности (б) для потенциметрического (1) и амперометрического (2) откликов ПВХ-УКЭ с ДБ18S<sub>2</sub>K6 по отношению к ионам золота (III). Фононый электролит - 0.5 М NaCl.

### Системы на основе СН-УКЭ

Предложенные в работе химически модифицированных СН-УКЭ были использованы в качестве амперометрических сенсоров в ПИ системах для определения ионов Ir(IV), Au(III) и Pd(II).

Определение иридия (IV). Из числа изученных СН-УКЭ для определения иридия (IV) был выбран электрод с привитыми молекулами  $[12]S_2K_4$ . Установлено, что наилучшие условия его функционирования реализуются в ПИ системе, обеспечивающей время контакта инжектируемой пробы с поверхностью электрода  $\Delta t = 20$  с:  $V_0 = 400$  мкл,  $v_1 = 1.2$  мл/мин,  $v_2 = 0.6$  мл/мин.

В выбранных условиях была получена гидродинамическая вольтамперограмма иридия (IV) путем регистрации высоты  $H = \Delta I$  при различных значениях напряжения поляризации  $E_0$ . Найдено, что детектирование амперометрического сигнала в растворах иридия можно проводить при  $E_0 = +0.5$  В - 0.0 В. Однако, результаты изучения селективности отклика в зависимости от  $E_0$  показали, что наилучшие условия определения иридия (IV) достигаются при  $E_0 = +0.5$  В. В этом случае мешающее влияние оказывают только ионы золота (III).

На рис.10 представлены аналитические сигналы и соответствующий градуировочный график, полученные в найденных оптимальных условиях при введении в систему растворов сравнения с различной концентрацией иридия (IV).

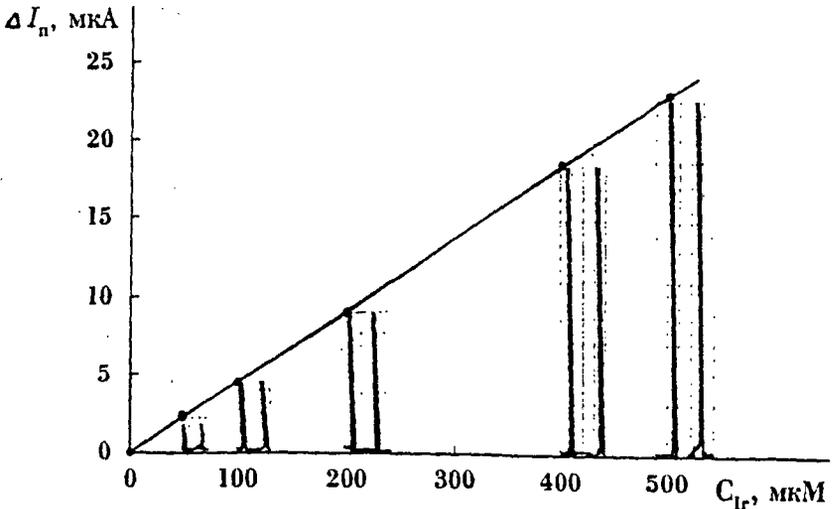


Рис.10. Аналитические сигналы иридия (IV) и соответствующий градуировочный график, полученные в ПИ системе на основе СН-УКЭ с привитыми молекулами  $[12]S_2K_4$  ( $E_0 = 0.5$  В). Фоновый электролит - 0.5 М NaCl

Результаты метрологической оценки правильности и воспроизводимости определения иридия (IV) предложенным методом представлены в табл.6.

Результаты ПИ определения иридия (IV) на СН-УКЭ с  $[12]S_2K_4$ 

Состав матрицы (в мМ)	Содержание иридия, мкМ ( $n=6, P=0.95$ )		$s_r$	R, %
	Введено	Найдено		
0.25 М НСl	50	53 ± 3	0.05	106
	100	99 ± 4	0.04	99
	200	202 ± 5	0.02	101
	500	501 ± 7	0.01	100
Fe(III) - 1, Cu(II) - 1, Hg(II) - 1 0.25 М НСl	100	97 ± 3	0.04	97
	200	203 ± 4	0.02	101
	300	299 ± 6	0.02	99
Pt(IV) - 0.1, Pd(II) - 0.1, Ru(IV) - 0.1, Rh(III) - 0.1, 0.25 М НСl	100	100 ± 5	0.05	100
	200	194 ± 6	0.03	97
	300	300 ± 8	0.02	100

*Определение золота (III) и палладия (II).* Для ПИ определения Au(III) и Pd(II) был выбран СН-УКЭ с химически привитыми молекулами  $[18]S_4K_6$ , основные динамические характеристики которого представлены в табл.7.

Таблица 7

Динамические характеристики амперометрического отклика СН-УКЭ с привитыми молекулами  $[18]S_4K_6$  по отношению к ионам золота (III) и палладия (II) ( $C^o_M = 0.1$  мМ, объемная скорость потока 2.0 мл/мин,  $E_0 = 0$  В)

Определяемый металл	Фоновый электролит (0.5 М раствор)					
	NaClO <sub>4</sub>			NaCl		
	$\Delta I_\infty$ , мкА	$\tau_{90}$ , с	$t_c$ , с	$\Delta I_\infty$ , мкА	$\tau_{90}$ , с	$t_c$ , с
Pd(II)	12.2	11	100	12.8	20	160
Au(III)	14.3	5	27	22.7	13	40

Согласно приведенным данным, были выбраны следующие значения параметров ПИ системы:  $V_0 = 500$  мкл,  $v_1 = 1.5$  мл/мин,  $v_2 = 1.2$  мл/мин.

На рис.11а представлены гидродинамические вольтамперограммы обоих указанных металлов, полученные при использовании в качестве фонового электролита 0.5 М раствора хлорида натрия. Видно, что наибольшая чувствительность амперометрического отклика к ионам золота (III) достигается при  $E_0 = +0.3 - 0.0$  В. В случае палладия (II) детектирование амперометрического сигнала целесообразно проводить при  $E_0 = -0.1 - -0.3$  В. При этом наилучшая селективность определения золота (III) наблюдается при  $E_0 = +0.3$  В, а палладия (II) - при  $E_0 = -0.2$  В (рис.11б).

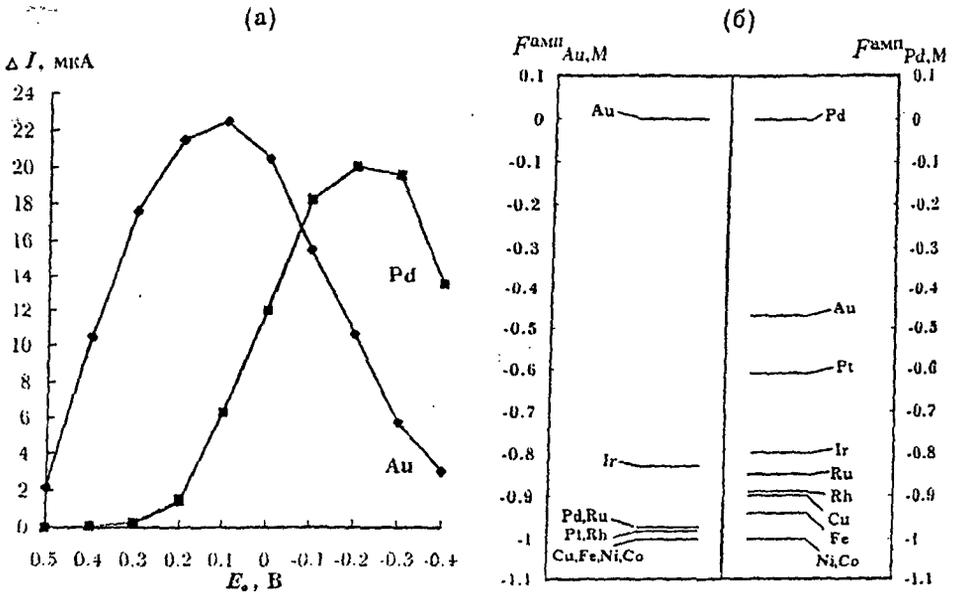


Рис.11. Гидродинамические вольтамперограммы (а) и селективность амперометрического сигнала (б) Au(III) и Pd(II) в ПИ системе на основе СН-УКЭ с  $[18]\text{S}_4\text{K}_6$ .  $C_{\text{M}}^{\circ} = 0.1$  мМ, фоновый электролит - 0.5 М NaCl

При  $E_0 = +0.3$  В амперометрический сигнал линеен в диапазоне концентраций 0 - 0.1 мМ золота (III) и описывается следующим уравнением:

$\Delta I = (-0.2 \pm 0.1) + (180 \pm 2) C_{\text{Au}}$  ( $r = 0.9997$ ). При  $E_0 = -0.2$  В функция отклика к ионам палладия (II) линейна в диапазоне концентраций 0 - 0.1 мМ и описывается уравнением:  $\Delta I = (0.2 \pm 0.1) + (202 \pm 3) C_{\text{Pd}}$  ( $r = 0.9997$ ).

Результаты метрологической оценки правильности и воспроизводимости определения золота и палладия предложенным методом представлены в табл.8.

Основные характеристики всех разработанных ПИ сенсорных систем суммированы в табл.9. Такие системы пригодны для прямого определения ионов  $\text{Ir(IV)}$ ,  $\text{Pd(II)}$  и  $\text{Au(III)}$  в технологических растворах и других металлосодержащих материалах. Для анализа проб, содержащих менее 0.1 - 1.0 мкМ указанных определяемых металлов, следует проводить предварительное накопление металла на электроде и детектировать ПИ сигнал в варианте дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Такого типа ПИ метод был разработан нами для определения ультрамалых концентраций серебра в морской воде.

Таблица 8

Результаты ПИ амперометрического определения Au(III) и Pd(II) в кислых модельных растворах (0.25 М HCl) (n = 6, P = 0.95)

Металл	Состав матрицы, мМ	Содержание металла, мкМ		s <sub>r</sub>	R, %
		Введено	Найдено		
Au(III)	-	10.0	10.0 ± 0.3	0.03	100
		20.0	20.0 ± 0.3	0.01	100
		100.0	100.4 ± 0.6	0.01	102
	Cu(II) - 1, Ni(II) - 1, Fe(III) - 1,	16.0	16.3 ± 0.4	0.07	102
		32.0	31.6 ± 0.5	0.02	99
		80.0	80.6 ± 0.7	0.01	101
	Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) Ru(IV) - 0.1	16.0	15.8 ± 0.3	0.02	99
		32.0	32.0 ± 0.4	0.01	100
		50.0	49.5 ± 0.6	0.01	99
Pd(II)	-	1.0	1.1 ± 0.1	0.06	110
		5.0	5.2 ± 0.3	0.04	104
		10.0	10.3 ± 0.4	0.04	103
		50.0	49.9 ± 0.8	0.01	99
	Cu(II) - 1, Fe(II) - 1,	5.0	5.1 ± 0.3	0.06	102
		10.0	9.6 ± 0.5	0.05	96
		20.0	19.9 ± 0.6	0.03	99
	Ni(II) - 1, Co(II) - 1	5.0	4.9 ± 0.3	0.06	98
		10.0	10.4 ± 0.4	0.04	104
		20.0	20.3 ± 0.5	0.02	102

Таблица 9

Основные характеристики предложенных ПИ сенсорных систем

Металл	Тип электрода	Метод детектирования	Диапазон определяемых содержаний, М	ПрО, М	Производительность, час <sup>-1</sup>	Объем пробы, мкл
Ir(IV)	ПВХ-УКЭ	ПТ	1x10 <sup>-5</sup> - 0.01	5x10 <sup>-6</sup>	6 - 60	500
		АМП	1x10 <sup>-4</sup> - 5x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	20 - 70	200
	СН-УКЭ	АМП	0 - 5x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-5</sup>	50 - 180	400
Au(III)	ПВХ-УКЭ	ПТ	5x10 <sup>-7</sup> - 1x10 <sup>-4</sup>	1x10 <sup>-7</sup>	12 - 75	400
		АМП	1x10 <sup>-5</sup> - 1x10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-6</sup>	30 - 120	400
	СН-УКЭ	АМП	0 - 1x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-6</sup>	40 - 150	500
Pd(II)	СН-УКЭ	АМП	0 - 1x10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-7</sup>	20 - 70	500

**Проточно-инжекционный метод вольтамперометрического определения ультрамалых концентраций серебра в морской воде**

Предложенный автоматизированный метод определения серебра в морской воде основан на применении ПИ системы с вольтамперометрическим детектированием сигнала на СН-УКЭ с привитыми молекулами [16]анS<sub>4</sub> (рис.12).

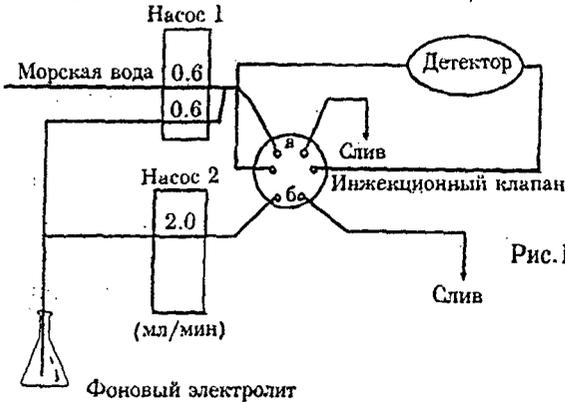


Рис.12. Схематическое изображение ПИ системы для вольтамперометрического определения в морской воде

Основная особенность схемы ПИА состоит в том, что проточный канал электрохимической ячейки заменяет инжекционную петлю клапана - дозатора пробы. Выполнение анализа состоит из двух стадий. Первая стадия (рис.12, позиция а) - накопление серебра на СН-УКЭ при  $E_{н} = -0.1$  В. Вторая стадия (рис.12, позиция б) - детектирование аналитического сигнала на СН-УКЭ в варианте анодной дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Высота регистрируемого анодного пика линейно зависит от концентрации ионов серебра в диапазоне 0.1 - 1.0 нМ ( $t_{н} = 30$  мин). Градуировочный график описывается уравнением:  $\Delta I$  (мкА) =  $(-0.22 \pm 0.04) + (5.92 \pm 0.06)C_{Ag}$  ( $r = 0.9998$ ). Предел обнаружения серебра - 0.05 нМ.

Результаты метрологической оценки правильности (R) и воспроизводимости ( $s_r$ ) определения серебра предложенным методом в модельных растворах, приготовленных на фоне морской воды, представлены в табл.10.

Таблица 10

Результаты определения серебра в морской воде предложенным ПИ методом (n=6, P=0.95)

Концентрация серебра, нМ		$s_r$	R, %
Введено	Найдено		
0.10	0.11 ± 0.01	0.094	110
0.20	0.19 ± 0.02	0.071	95
0.40	0.41 ± 0.02	0.047	103
0.80	0.80 ± 0.03	0.035	100
1.00	1.00 ± 0.04	0.037	100

### Выводы

1. Установлены возможности и преимущества использования в проточно-инжекционной потенциометрии и амперометрии угольных композиционных электродов, содержащих тиакраун-соединения и их аналоги, ковалентно иммобилизованные на гидрофобном силиконовом носителе или внедренные в пластифицированную ПВХ-матрицу. Изученные электроды отличаются достаточно высокой чувствительностью и обратимостью потенциометрического и/или амперометрического отклика, стабильностью функционирования в гидродинамических условиях, а также простотой приготовления.
2. Показано, что макроциклические соединения могут выступать в качестве электродиоактивных компонентов мембран потенциометрических сенсоров не только на катионные формы переходных металлов, но и на анионные хлорокомплексы золота (III) и платиновых металлов. Методами ПИ потенциометрии и ЦВА обнаружено, что введение частиц угольного порошка в состав ПВХ-мембран, содержащих 12-18-членные краун-эфир и их производные, приводит к резкому повышению чувствительности и селективности динамического отклика по отношению к ионам  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ir(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  в присутствии простых неорганических ионов гидрофобного характера, а также катионов щелочных и большинства тяжелых металлов. При этом наблюдается эффект значительного повышения селективности потенциометрического отклика к гексахлоронридат(IV)-ионам относительно других платиновых металлов.
3. В результате изучения свойств ПВХ-УКЭ установлена возможность создания на их основе ПИ бифункциональных сенсоров с обратимым динамическим откликом по току и потенциалу. При использовании  $\text{B15S}_2\text{K5}$  и  $\text{ДБ18S}_2\text{K6}$  предложены бифункциональные сенсоры на ионы  $\text{Au(III)}$  и  $\text{Ir(IV)}$ .
4. Показана перспективность использования химически привитых на гидрофобном силиконовом носителе тиакраун-соединений в составе СН-УКЭ для амперометрического анализа. Установлена корреляция между вольтамперометрическими характеристиками изученных электродов в растворах  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Ir(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  и способностью соответствующих привитых тиасоединений извлекать эти ионы из проточных растворов. На основе детального изучения свойств СН-УКЭ по отношению к ионам благородных металлов в зависимости от природы и структурных особенностей модификатора, общего состава электродной композиции и природы фонового электролита предложены составы химически модифицированных СН-УКЭ и оптимизированы условия их применения для амперометрического детектирования ионов  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ir(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  в режиме ПИА.
5. Предложены ПИ сенсорные системы для избирательного потенциометрического и амперометрического определения ионов  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Ir(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  в присутствии переходных и других благородных металлов. Предел обнаружения

варьируется от 0.5 до 20.0 мкМ в зависимости от природы определяемого металла и способа детектирования. Производительность систем 6 - 180 час<sup>-1</sup> при объеме проб 200-500 мкл.

6. Разработан высокочувствительный ПИ метод инверсионно-вольтамперометрического определения серебра в морской воде. Особенность предложенной схемы ПИА состоит в том, что ячейка детектора включена в проточный канал инжектора. Диапазон определяемых содержаний зависит от времени накопления металла на электроде и составляет 0.1 - 10 нМ при  $t_n = 30$  мин. Метод характеризуется достаточно высокой воспроизводимостью ( $s_r = 0.035-0.094$ ,  $n=6$ ) и правильностью ( $R = 95-110\%$ ) аналитических результатов и может быть рекомендован для использования в условиях судовой лаборатории.

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

1. Л.К.Шпигун, Н.Е.Копытова, Р.Д.Цингарелли, Ю.А.Золотов. Электрохимические сенсоры для определения ионов ряда тяжелых металлов на основе мембран с макроциклическими экстрагентами // Тез. докл. X Конференции по экстракции, г.Уфа. М., РАН. 1994. С.346.
2. Л.К.Шпигун, Н.Е.Копытова. Проточные электрохимические сенсоры на основе композиционного угольно-пастового электрода с макроциклическими ионофорами // Тез. докл. Симп. по проточному анализу, г.Москва. М., ИОНХ РАН. 1994. С.25-26.
3. L.K.Shpigun, R.D.Tsingarely, N.E.Kopytova. New electrochemical sensors based on thia- and azacrown compounds modified polymeric membranes // Proc. of Symp. "Electrochemical Sensors", Matrafured, Hungary. 1994. P.51.
4. L.K.Shpigun, R.D.Tsingarely, N.E.Kopytova. Study of flow-injection electrochemical systems based on new macrocyclic ionophore-modified electrodes // Proc. of 6th Intern. Conf. on Flow Analysis, Toledo, Spain. 1994. P.227.
5. L.K.Shpigun, N.E.Kopytova. Development of flow-injection electrochemical sensors based on benzo-thiacrown compounds modified electrodes // Proc. of Eurosenors VIII Conference, Toulouse, France. 1994. P.389.
6. L.K.Shpigun, N.E.Kopytova. Novel ion-selective sensors based on modified carbon electrodes // Proc. of Intern. Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA. 1995. P.273.
7. E.I.Troyansky, M.S.Pogosyan, N.M.Samoshina, G.I.Nikishin, V.V.Samoshin, L.K.Shpigun, N.E.Kopytova, P.M.Kamilova. Crown thioethers and 1,4-dithia-cyclanes immobilized on silica carrier: preparation and studies of complexation affinity towards metal ions // Mendeleev Commun. 1996. № 1. P.9-11.
8. Л.К.Шпигун, Н.Е.Копытова. Динамическая вольтамперометрия благородных металлов на угольных композиционных электродах с привитыми тиамacroциклами // Тез. докл. XVI Межд. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов, г.Екатеринбург. 1996. С.24.