
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И ТРАНСПОРТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ОТРАСЛИ

А.М. Геворгян, А.Л. Дадомагов

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
322396. " " "г. Ташкент."

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЕ СЕНСОРЫ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ИНВЕРСИОННО- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОЛОВА

В перспективе дальнейшие разработки в области ИВ-методик направлены на создание модифицированных угольно-пастовых сенсоров, позволяющих многократно выиграть в экспрессности, устранении различных помех, улучшении метрологических характеристик методик анализа, обеспечивающих высокую чувствительность и воспроизводимость результатов определений, позволяющих на несколько порядков снизить предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний металлов.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, олово, угольно-пастовой сенсор, тридистиллированная вода, дифференцированное определение, фоновые электролиты, диапазон тока, потенциал накопления на электроде.

A.M. Gevorgyan, A.L. Dadomatov

MODIFICATED CARBON-PASTE SENSORS AND THEIR ANALYTICAL POSSIBILITIES AT THE INVERSION-VOLTAMPEROMETRICAL DETERMINATION OF STANIUM

In perspective further elaboration in field of inversion-voltamperometrical methods must be directed on the elaboration of modified carbon-paste sensors characterizing by high expression and allowing to remove different hindrances to improve some metrological parameters of methods of analysis different metal ions (including stannum), to provide a high selectivity and reproduction of results of analytical determinations and to decrease the limit of determination and low level of determined concentrations of metals ions.

Key words: inversion voltamperometry, tin, carbon-paste sensors, three distilled water, differentiated determination, fone electrolytes, range of the current, accumulation potential on electrode.

Разработка простых, доступных, дешевых, селективных и экспрессных методов определения различных тяжелых токсичных металлов (ТТМ) была и остается актуальной задачей современной аналитической химии и экологии. Одно из перспективных и важных направлений развития электрохимических методов анализа, в частности инверсионной вольтамперометрии (ИВ), связано с созданием и использованием модифицированных угольно-пастовых сенсоров (МУПС). Основное их достоинство состоит в повышении чувствительности, достоверности и экспрессности определения содержания металлов в анализируемых растворах [1].

Разработка простых, доступных, дешевых и импортозамещающих МУПС из отечественных ингредиентов для определения металлов до сих пор пока еще остается актуальной и важной задачей электроаналитической химии. В силу поднятой проблемы одно из перспективных направлений развития изготовленных МУПС является использование их в ИВ-методах определения различных компонентов. Основное достоинство такого подхода заключается в разработке новых методов определения содержания ТТМ с высокими метро-

логическими характеристиками и аналитическими параметрами в объектах окружающей среды и промышленных материалах [2].

Создание новых МУПС в значительной степени зависит от выбора природы аналитического реагента и способа его модифицирования с органическими нелетучими и несмешивающимися с водой веществами, в качестве которых применяли серноокислый гидразин, тиацетомид, ЭДТА, дитизон и др.

Как известно, МУПС в последние годы находят более широкое применение в ИВ при определении многочисленных металлов. Основными достоинствами созданного сенсора-электрода являются простота его изготовления и возможность соединения угольной пасты токопроводящими держателями различной конструкции и типа. Такие электроды обладают также хорошей воспроизводимостью, чувствительностью и высокой рабочей электроактивной поверхностью электрода [3].

Тем не менее одним из важных достоинств изготовленного МУПС является возможность легко и свободно подбирать состав угольной пасты и модификатора, позволяющих получить селективный сенсор для определения различных элементов.

Селективность определения с применением созданного химически модифицированного электрода можно регулировать подбором соответствующих лигандов на основе реакций их комплексообразования. В случае же полимерных комплексообразующих лигандов с ковалентно пришитыми соединениями проблема селективности сводится к развитию соответствующих препаративных подходов для присоединения винильных (или других ненасыщенных) групп к нужному лиганду.

Чувствительность метода анализа с применением химически модифицированных электродов обусловлена степенью и качеством покрытия поверхности электрода со связывающими центрами, стабильностью образующихся комплексов или ионных пар, а также их полезным электрохимическим сигналом. Равновесие достигается так же быстро, как и при использовании электродов с небольшой, но активной рабочей поверхностью.

Использованные МУПС состоят из следующих компонентов: спектрально чистого графита, твердого связующего, модификатора, обладающих характеристиками:

- масса 1,0 г;
- площадь рабочей поверхности $0,03 \text{ см}^2$;
- величина остаточных токов $10^{-7} - 10^{-6} \text{ А}$;
- область рабочих потенциалов $-1,5 - +1,5 \text{ В}$;
- ограничений по pH средам нет;
- температура анализируемой среды $5-50 \text{ }^\circ\text{C}$;
- измеряемые концентрации $10^{-4} - 10^{-9} \text{ М}$;
- среднее значение S_r в диапазоне $0,25 - 0,05$.

Было изучено влияние природы материала на работу созданного электрода. Эксперименты показали, что чем больше отполирована рабочая поверхность электрода, тем стабильнее работа, поэтому его полировали глянцево-бумагой, оставляющей минимальное количество борозд (следов) на пасте.

В настоящее время МУПС находят все большее применение в практике современной аналитической химии и постепенно вытесняют известные классические ртутные, графитовые, металлические и другие электроды, в силу их удобства, простоты изготовления и эксплуатации, отсутствия токсичных компонентов при их создании, высоких электроаналитических характеристик, а также возможности расширения номенклатуры и природы введенных модификаторов, доступности и их дешевизны.

На МУПС ионы определяемых элементов восстанавливаются до металлического состояния, а затем они же обратно переходят в ионную форму, эти процессы, происходящие на электроде, можно представить следующей схемой:



Интерес к модифицированным электродам связан с потребностями ряда областей науки и практики в химических сенсорах и портативных устройствах для определения различных по природе веществ без предварительной пробоподготовки анализируемых объектов. Многие электрохимические сенсоры созданы на основе модифицированных различными избирательными органическими комплексообразующими реагентами электродов. Поэтому актуальность и важность научных исследований и разработок, связанных с модифицированием поверхности рабочего электрода для придания ему специфических свойств, проявляющих себя при обнаружении (распознавании) и количественном определении различных по природе веществ, весьма актуальна и важна.

Целью настоящего сообщения явилось создание модифицированных угольно-пастовых композиционных электродов с более низким пределом обнаружения и высокой селективностью определения олова по сравнению с традиционными ртутными и графитовыми электродами.

Разработанный нами МУПС на основе серноокислого гидразина, медного купороса, диэтилдитиокарбоната натрия весьма привлекательны и вполне пригодны в электрохимическом анализе оловосодержащих материалов.

Успешное применение МУПС в ИВ обусловлено высокой химической и электрохимической устойчивостью углеродных материалов, сравнительно высоким перенапряжением и широкой рабочей областью потенциалов и доступностью материалов для их изготовления. В процессе электролиза деполяризатора углеродные электроды не должны взаимодействовать с определяемыми металлами, что исключает возможность появления систематической погрешности проведения исследования.

Оценку селективности, правильности и воспроизводимости созданных МУПС реализовали определением олова ИВ-методом анализа.

Как известно, олово относится к числу приоритетных загрязнителей окружающей среды. Загрязнение им природных объектов и промышленных материалов отмечено во многих регионах мира. Наличие его также возможно и в пищевых продуктах, поэтому содержание этого канцерогена необходимо систематически и строго контролировать. Согласно санитарно-эпидемиологическим законам и нормативным токсикологическим документам, принятым Минздравом Республики Узбекистан, концентрация олова и его соединений в природных водах и почве не должна превышать 0,2 и 0,5 мг/л соответственно [4].

У рабочих оловоплавильных заводов при длительном воздействии пыли оксида олова (черное олово – SnO) могут развиваться пневмокониозы, у рабочих, занятых изготовлением оловянной фольги, отмечаются также случаи хронической экземы. Тетрахлорид олова (SnCl₄·5H₂O) при концентрации его в воздухе свыше 90 мг/м³ раздражающе действует на верхние дыхательные пути, вызывая кашель; попадая на кожу, хлорид олова вызывает сильное раздражение. Острый судорожный яд-оловянистый водород (SnH₄) также сильно влияет на дыхательные пути человека. Тяжелые отравления при употреблении в пищу давно изготовленных и устаревших по сроку хранения консервов связаны с образованием в консервных банках SnH₄ (за счет действия на консервные банки органических кислот, содержащихся в самих продуктах).

Общая характеристика важна и необходима для диагностирования и прогнозирования состояния здоровья человека и всего живого, что является особо актуальной и важной проблемой современной эколого-аналитической химии.

В то же время актуальной также является задача определения олова в питьевой воде и пищевых продуктах, поскольку оно в значительных количествах способно накапливаться в организме человека и животных, а превышение его содержания на уровне предела допустимых концентрации (ПДК) и выше вовсе не допустимо. Известно, что в присутствии нитратов и хлоридов токсическое влияние олова значительно повышается и становится особо опасным. Основные трудности анализа оловосодержащих материалов заключаются в том, что его истинная концентрация в них находится на уровне $n \cdot 10^{-6}$ М и ниже, соответственно и его точное количественное определение становится трудной аналитической и экологической задачей [5].

Для разработки ИВ-методик определения олова с помощью МУПС были применены различные по природе и концентраций модификаторы, оказывающие значительную помощь в создании электродов и определении олова в объектах окружающей среды и промышленных материалах. Успешное создание МУПС и разработка с их помощью новых методик в значительной степени обусловлены выбором природы модификаторов, режимом и способом их модифицирования при определении олова.

Некоторые из полученных нами данных по установлению влияния природы и концентрации модификаторов на высоту пика депольаризатора и его аналитический сигнал приведены в таблице.

Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения олова различными модифицированными угольно-пастовыми электродами ($C_{Sn} = 0,75$ мкг/мл; д.т. 1,0 мкА; $\tau_n = 60$ с;)

Different modified coal-paste electrodes inversion-voltamperometric tin test results

Природа модификатора и его концентрация М	Потенциал полуволны $E_{p/2} = В$	Высота пика, мм	Найдено Sn, мкг	Число параллельных определений n	Стандартное отклонение S	Относительное стандартное отклонение Sr
Сернокислый гидразин – 0,25	-0,45	55	0,71±0,02	4	0,04	0,056
ЭДТА – 0,25	-0,42	46	0,73±0,05	5	0,05	0,068
Дитизон – 0,15	-0,41	38	0,73±0,06	5	0,06	0,082
ДДТКNa – 0,10	-0,44	32	0,74±0,11	4	0,07	0,090
8-оксихинолин – 0,30	-0,43	30	0,72±0,09	5	0,08	0,111
Дифенилкарбозид – 0,20	-0,48	21	0,76±0,12	5	0,11	0,144
Галловая кислота – 0,25	-0,44	15	0,77±0,19	4	0,12	0,156

Из данных таблицы видно, что наилучшим по природе модификатором для определения олова является сернокислый гидразин, поскольку с ним получают наилучшие по форме кривые и максимальная высота аналитического сигнала h , а также более точные результаты его ИВ-определения.

Определение различных ТТМ с помощью созданных электродов является вполне закономерным, оправданным, логичным и завершающим этапом проводимого нами исследования, без которого невозможно располагать полной информацией предсказания и уста-

новления истинной картины метрологических характеристик и аналитических параметров изготовленных МУПС, модифицированных различными по природе органическими комплексообразующими реагентами.

Список литературы

1. Шпигун Л.К., Лунина В.К. Модифицированные стеклоуглеродные электроды для проточно-инжекционного определения неорганических форм олова методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 11. – С. 1200-1207.
2. Геворгян А.М., Зияев Д.А., Дадоматов А.Л., Нагаев Р.Р. Оптимизация инверсионно-вольтамперометрического метода определения олова модифицированным угольно-пастовым электродом // Узб. хим. журн. – 2009. – № 6. – С. 45-48.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1986. – 575 с.
4. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. – М.: Наука, 1975. – 245 с.
5. Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. – М.: Наука, 1999. – 483 с.

Сведения об авторах: Геворгян Артур Михайлович, доктор химических наук, профессор;
Дадоматов Аслиддин Лутфидинович, докторант.