

На правах рукописи



Байтлесова Лаура Ильясовна

**Электроаналитические свойства электродов
на основе полупроводниковых материалов
из арсенида и антимонида индия**

02.00.02 – аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Саратов - 2005

Работа выполнена в Западно-Казахстанском инженерно-технологическом университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурахта В.А.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кулапина Е.Г.

кандидат химических наук, доцент
Апухтина Л.В.

Ведущая организация: Санкт-Петербургский
государственный университет

Защита состоится «22» декабря 2005 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

Автореферат разослан «19» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



С.Н. Штыков

2006-4
29404

2261182

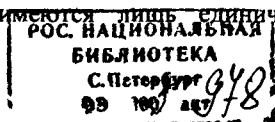
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Антропогенное воздействие на окружающую среду в настоящее время привело к необходимости разработки простых, экспрессных и недорогих методов определения ее компонентов, что является одной из приоритетных задач современной аналитической химии. Эколого-аналитический мониторинг как систематическое наблюдение за загрязнением природных объектов имеет для Западного региона Казахстана большое значение в связи с освоением на его территории нефтегазоконденсатных месторождений, развитие которых оказывает негативное влияние на окружающую среду и представляет серьезную опасность для здоровья населения. Кроме того, участвовавшие случаи использования фальсифицированных лекарственных препаратов, а также недостаточное количество лабораторий по сертификации ввозимой в республику фармацевтической продукции требуют разработки чувствительных, надежных, простых методов их определения.

В анализе объектов окружающей среды и контроле качества лекарственных препаратов весьма перспективно применение потенциометрического метода анализа, отличающегося высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью, простотой приборного оформления. Одной из актуальных задач потенциометрического анализа является разработка новых и усовершенствование уже известных химических сенсоров, использование которых позволяет расширить возможности и области применения данного метода для экоаналитического контроля. Широкие возможности в этом аспекте открываются при использовании электродов на основе полупроводниковых материалов. В настоящее время полупроводниковые соединения успешно используются при создании сенсоров для анализа газовых сред. Однако в литературе встречаются единичные публикации по использованию электродов на основе полупроводниковых материалов для анализа жидких сред. В связи с этим разработка, исследование и применение в аналитической практике электродов на основе новых полупроводниковых материалов из арсенида индия (InAs) и антимонида индия (InSb) является актуальной задачей.

Степень разработанности проблемы. Вопросам изучения химических сенсоров посвящен не один десяток обзоров и монографий (Никольский Б.П., Демина Л.А., Миркин В.А., Илющенко М.А.), в которых подробно изложена теория действия ионселективных электродов, описано изготовление и применение различных электродов с твердыми и жидкими мембранами, проведено сравнение их аналитических характеристик. В настоящее время совершенствуются известные конструкции и создается большое количество различных типов сенсоров, в основу которых положены химические, физические, биохимические принципы (Власов Ю.Г., Кулапина Е.Г.).

На сегодняшний день полупроводниковые электроды на основе оксидов металлов успешно используются для детектирования и контроля концентрации газов. Однако имеются лишь единичные работы по



исследованию возможности применения полупроводниковых электродов для анализа жидких сред. Известны работы Айтпуриной Т.Г., Киянского В.В., Бурахта В.А., в которых для анализа жидких сред предложены полупроводниковые электроды из карбида кремния, германия, стеклоуглерода. С использованием данных электродов авторами разработаны унифицированные методики определения меркаптанов и сульфидов в газоконденсатах, действующих веществ в серусодержащих пестицидах, кислых компонентов, хлоридов, сульфатов в почвенных вытяжках, пластовых и природных водах.

Целью работы является изучение электроаналитических характеристик электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида и антимонида индия; установление возможности их использования в качестве индикаторных электродов в различных вариантах потенциометрического титрования.

Поставленная цель определила следующие задачи:

- изучить поведение электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида и антимонида индия при изменении pH, в растворах солей металлов, используемых в качестве титрантов, галогенидов, сульфидов, комплексообразующих реагентов;
- установить влияние химического модифицирования поверхности полупроводниковых электродов на их электродные характеристики;
- определить возможность использования полупроводниковых электродов в качестве индикаторных для потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации, осаждения, комплексообразования;
- разработать комплекс унифицированных методик определения кислых компонентов и некоторых ионов в природных водах;
- применить исследуемые электроды на основе полупроводниковых материалов для потенциометрического определения лекарственных препаратов.

Научная новизна полученных в диссертации результатов заключается в том, что впервые:

- установлено влияние кислотности среды, природы металла, аниона на основные электроаналитические свойства полупроводниковых электродов из арсенида и антимонида индия;
- с целью улучшения аналитических характеристик исследуемых электродов предложено химическое модифицирование их поверхности растворами солей;
- установлена возможность применения полупроводниковых электродов в качестве индикаторных при кислотно-основном, комплексонометрическом, осадительном потенциометрическом титровании;
- показана возможность использования полупроводниковых электродов из InAs и InSb, отличающихся механической прочностью, простотой изготовления, универсальностью, для потенциометрического определения pH, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов в природных водах;

- разработаны экспрессные методики определения лекарственных препаратов с использованием исследуемых электродов, оценены их метрологические характеристики.

Практическая значимость. Предложены для практического использования полупроводниковые электроды из арсенида и антимонида индия в качестве нового типа твердофазных сенсоров. Для решения задач эколого-аналитического мониторинга разработана методика последовательного определения кислых компонентов, хлоридов в одной пробе природной воды, отличающаяся экспрессностью, надежностью, хорошей точностью и простотой выполнения. Предложены методики определения лекарственных препаратов различного химического строения с использованием полупроводникового электрода в качестве индикаторного методами кислотно-основного, осадительного титрования.

По результатам проведенных исследований получен предварительный патент на изобретение твердофазного электрохимического сенсора для анализа жидких сред (№ 14134 от 15.03.2004 г.), имеется 2 акта внедрения разработанных методик анализа природных вод. Результаты работы могут быть использованы в лекционном курсе по дисциплинам «Аналитическая химия», «Химические загрязнители окружающей среды», читаемых в Западно-Казахстанском инженерно-технологическом университете. Разработанные методики анализа природных вод и лекарственных препаратов внедрены в лаборатории физико-химических методов анализа объектов окружающей среды Западно-Казахстанского инженерно-технологического университета.

Основные положения, выносимые на защиту:

- электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полупроводниковых электродов на основе арсенида и антимонида индия при изменении pH, в растворах солей металлов, галогенидов;

- результаты использования немодифицированных и модифицированных электродов на основе арсенида и антимонида индия в качестве индикаторных в кислотно-основном, осадительном, комплексонометрическом титровании;

- аналитическое применение исследуемых электродов.

Апробация работы. Результаты работы доложены на Международной научно-практической конференции «Реформа сельского хозяйства – состояние и перспективы развития полеводства» (Уральск, 1998), V Всероссийской конференции с участием стран СНГ «Электрохимические методы анализа» (Москва, 1999), XXXIV научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава Западно-Казахстанского аграрного университета (Уральск, 1999), Всероссийской конференции с международным участием «Сенсор – 2000. Сенсоры и микросистемы» (Санкт-Петербург, 2000), IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2000» (Краснодар, 2000), Международной конференции по аналитической химии, посвященной 100-

летию со дня рождения О.А. Сонгиной (Алматы, 2001), Международной научно-практической конференции «Интеграция науки и образования – гуманитарный приоритет XXI века» (Уральск, 2001), 9th International Meeting on Chemical Sensors (Boston, USA, 2002), V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» (Санкт-Петербург, 2003), VI Всероссийской конференции с участием стран СНГ «Электрохимические методы анализа» (Уфа, 2004), Международной научно-практической конференции «Народное хозяйство Западного Казахстана: состояние и перспективы развития» (Уральск, 2004), VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004), II Международной научно-практической конференции «Теоретическая и экспериментальная химия» (Караганда, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 8 статей, 10 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 180 страницах, содержит 12 таблиц, 46 рисунков. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы, состоящего из 291 наименования.

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулирована цель работы и определены основные задачи, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены вопросы современного состояния и перспективы развития химических сенсоров. Приведены данные по использованию ионселективных и полупроводниковых электродов в анализе природных объектов. Рассмотрены основные методы аналитической химии, используемые в эколого-аналитическом мониторинге объектов окружающей среды.

Во второй главе представлены техника изготовления исследуемых электродов, методика выполнения эксперимента, используемые реактивы и оборудование.

В третьей главе приведены результаты изучения электроаналитических свойств электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида и антимонида индия при изменении pH, в растворах солей металлов (Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), комплексообразующих реагентов (N,N-диэтилдитиокарбамата натрия – ДЭДК-Na, диметилглиоксима – ДМГ, купферона – Сир, оксихинолина – Ох), галогенидов (Cl^- , Br^- , I^-), сульфидов (S^{2-}). Описаны результаты влияния химического модифицирования поверхности электродов на их электроаналитические характеристики.

Четвертая глава посвящена результатам потенциометрического титрования модельных растворов с использованием немодифицированных и модифицированных полупроводниковых электродов. Показано, что при титровании с модифицированными электродами увеличивается скачок потенциала, что приводит к снижению предела обнаружения.

В пятой главе изложены результаты аналитического применения исследуемых электродов в анализе объектов окружающей среды. Описана

методика определения кислых компонентов, хлоридов, сульфатов в природных водах. Представлены результаты потенциометрического определения лекарственных препаратов с использованием традиционных ионселективных и полупроводниковых электродов.

Влияние кислотности среды, природы металла, аниона на электроаналитические свойства электродов из арсенида и антимонида индия

Для потенциометрических исследований были использованы электроды на основе полупроводниковых материалов – арсенида индия (InAs) и антимонида индия (InSb). Поверхность мембран полупроводниковых электродов перед экспериментом предварительно обновляли механической обработкой с использованием тонкой наждачной бумаги, затем тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Между измерениями электроды хранили в сухом виде.

В качестве индикаторных электродов использовали также стеклянные электроды ЭСЛ-63-07 (Гомель) и ОР-0808 (Будапешт), твердофазные ионселективные электроды: сереброселективный (AgCЭ), медьселективный (CuCЭ), свинецселективный (PbCЭ), кадмийселективный (CdCЭ), хлоридселективный (ClCЭ), бромидселективный (BrCЭ), сульфидселективный (SCЭ), разработанные в лаборатории химических сенсоров Санкт-Петербургского государственного университета и институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

Влияние кислотности среды. Как показали результаты проведенного нами эксперимента, водородная функция электродов линейна в диапазоне pH от 1 до 10. Угловой коэффициент pH-функции составляет 28 ± 2 мВ для InAs-электрода и 33 ± 2 мВ для InSb-электрода. Время установления стационарного потенциала электродов составляет 1-2 мин.

Согласно работам Белого В.И. с сотрудниками из Новосибирского Государственного университета на поверхности полупроводниковых соединений существуют оксиды. Термодинамический анализ тройных систем In-As-O, In-Sb-O и построенные на его основе фазовые диаграммы позволили предсказать расположение отдельных фаз по сечению оксидного слоя в условиях, близких к равновесным [Белый В.И., Смирнова Т.П., Голубенко А.Н. Окислительно-восстановительные химические превращения на поверхности полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ – Новосибирск, 1981. – 20 с.].

Термодинамический анализ диаграммы состояния системы In-As-O показал, что два первых слоя, прилегающих к полупроводнику, являются сочетанием $\text{InAs} + \text{In}_2\text{O}_3 + \text{As}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{As}$. Все другие наборы веществ на поверхности полупроводников типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ оказываются термодинамически нестабильными. Для таких электродов реализуется смешанный потенциал, а

сами электроды являются полиоксидными. Обнаруженная рН-чувствительность полупроводниковых электродов позволила применить их в качестве индикаторных для кислотно-основного титрования.

Влияние природы металла. Экспериментально установлено, что исследуемые электроды с полупроводниковыми мембранами имеют отклик к ионам серебра (I), меди (II), свинца (II).

Изучение зависимости потенциала электрода из InAs от концентрации ионов серебра показало, что электрод обладает линейной функцией в области концентраций 10^{-1} - 10^{-4} моль/л раствора нитрата серебра, а наклон градуировочного графика составил 60 ± 2 мВ через месяц после начала эксперимента и 65 ± 2 мВ спустя 1 год (рис.1, кривые 1, 2). Для InSb-электрода получены аналогичные результаты.

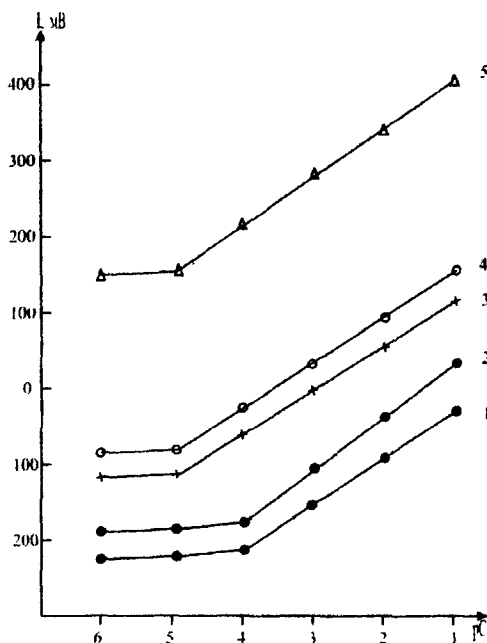


Рис.1. Зависимости потенциалов AgCЭ (5) и электрода из InAs (1-4) от концентрации Ag^+ -ионов:
1, 2, 5 — до модифицирования;
3 — после модифицирования 0,1 М раствором $AgNO_3$;
4 — после модифицирования 0,1 М растворами Na_2S и $AgNO_3$.

Исследуемые полупроводниковые электроды имеют отклик на ионы меди (II). Для InAs-электрода в диапазоне концентраций меди 10^{-5} - 10^{-1} М получена линейная зависимость, а угловой коэффициент электродной функции составляет 22 ± 2 мВ. Электродная функция InSb-электрода обладает линейностью в том же интервале концентраций сульфата меди, при этом наклон градуировочной кривой равен 18 ± 2 мВ. Наблюдаемая зависимость воспроизводима для обоих типов электродов на протяжении всего времени исследований (опыты проводились более трех лет).

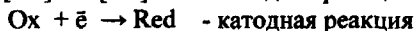
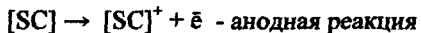
Установлено, что зависимость потенциалов InAs- и InSb-электродов от концентрации ионов свинца прямолинейна в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М. Угол наклона градуировочной кривой InAs-электрода составляет 20 ± 2 мВ, а для InSb-электрода – 16 ± 2 мВ. Время установления потенциала электродов составляет 1-2 мин. в 10^{-3} - 10^{-1} М растворах свинца. При переходе к более разбавленным растворам время отклика увеличивается до 2-3 мин. Изучение чувствительности исследуемых электродов к ионам кадмия показало, что потенциалы InAs- и InSb-электродов в незначительной степени зависят от их концентрации (табл. 1).

Таблица 1

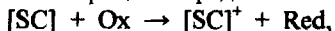
Основные электроаналитические характеристики электродов из
арсенида и антимонида индия

Электрод	Определяемый катион	Диапазон линейного отклика, моль/л	Угловой коэффициент, мВ/рС	Время отклика, мин.
InAs	Ag^+	10^{-4} - 10^{-1}	65 ± 2	1-2
	Cu^{2+}	10^{-5} - 10^{-1}	22 ± 2	2-3
	Pb^{2+}	10^{-5} - 10^{-1}	20 ± 2	1-1,5
	Cd^{2+}	10^{-6} - 10^{-1}	10 ± 2	1-2
InSb	Ag^+	10^{-4} - 10^{-1}	75 ± 2	1-2
	Cu^{2+}	10^{-5} - 10^{-1}	18 ± 2	2-3
	Pb^{2+}	10^{-5} - 10^{-1}	16 ± 2	1-1,5
	Cd^{2+}	10^{-6} - 10^{-1}	8 ± 2	1-2

Для объяснения закономерностей, характерных для электродных потенциалов полупроводников в растворах катионов металлов предложена модель электронно-ионного обмена [Бурахта В.А. Развитие потенциометрических методов анализа объектов окружающей среды // Новости науки Казахстана. Алматы. 2004. №4. С.37-41]. Согласно этой модели, чувствительность к катионам металлов объясняется протеканием на поверхности полупроводников окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя. При этом на границе раздела электрод – раствор электролита протекают электрохимические реакции, которые являются причиной возникновения электродного потенциала полупроводников. Причем различают анодную реакцию, связанную с окислением полупроводника, и катодную, протекающую с восстановлением растворенного окислителя:

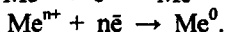
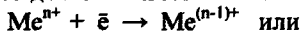


Суммарное уравнение процесса представлено следующим образом:



где $[SC]$ – полупроводниковый материал; $[SC]^+$ – продукт окисления; Ox – окислитель; Red – его восстановленная форма.

На границе полупроводник – раствор при погружении электродов в растворы солей металлов, на катодных участках поверхности происходит восстановление этих металлов до металлического состояния:



Экспериментально полученные данные позволили обнаружить корреляцию между чувствительностью электродов к ионам металлов и значениями стандартных электродных потенциалов. Чем более положителен стандартный окислительно-восстановительный потенциал адсорбируемого металла, тем в более положительную область сдвигается потенциал полупроводникового электрода. Это оказывает влияние и на величину тангенса угла наклона электродной функции в растворах солей металлов. Наибольшую чувствительность электроды из $InAs$ и $InSb$ проявляют к ионам серебра ($E_{Ag^+/Ag^0}^0 = +0,799$ В), наименьшую к ионам кадмия ($E_{Cd^{2+}/Cd^0}^0 = -0,403$ В).

Таким образом, поведение электродов с полупроводниковыми мембранами в растворах солей серебра можно объяснить тем, что на поверхности электродов происходит восстановление сорбированных ионов серебра до металлического состояния, в результате чего они начинают функционировать как электроды I рода. Аналогично полупроводниковые электроды в растворах ионов меди ведут себя как металлические медные электроды.

Влияние природы аниона. Изучение поведения исследуемых электродов в растворах галогенидов показало, что влияние хлорид-ионов на мембранный потенциал электродов незначительно. На рис.2 (кривые 1, 3) представлены градуировочные кривые зависимости потенциалов электродов из арсенида и антимонида индия от концентрации Cl^- , из которых видно, что электроды обладают линейной функцией к ионам хлора в интервале концентраций 10^{-1} - 10^{-4} М. Время отклика в 10^{-6} - 10^{-3} М растворах составляет 2-3 мин. и 1-2 мин. для концентраций выше 10^{-3} М.

Исследуемые электроды обладают чувствительностью к бромид-ионам в диапазоне концентраций 10^{-1} - 10^{-4} М, угловой коэффициент электродной функции составил 10 ± 2 мВ/pBr (для $InAs$) и 12 ± 2 мВ/pBr для ($InSb$). Зависимость электродного потенциала от логарифма концентраций иодид-ионов линейна в интервале концентраций 10^{-1} - 10^{-6} моль/л.

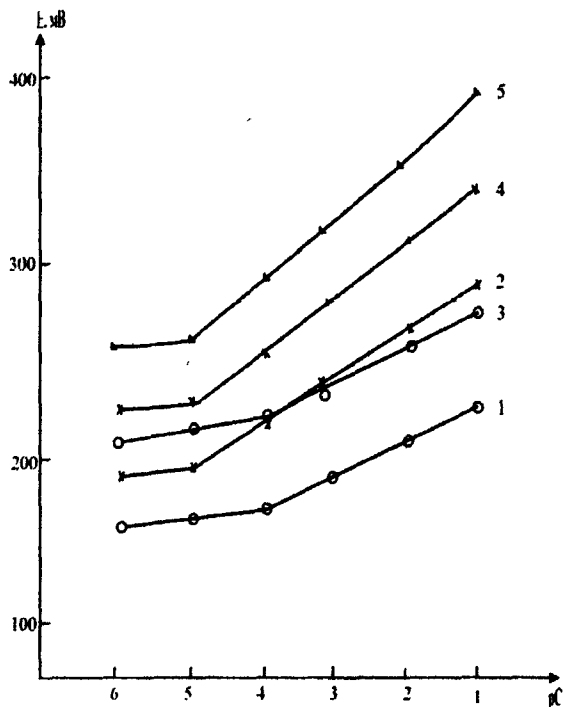


Рис.2. Зависимости потенциалов СЦЭ (5), электродов из InAs (1, 2) и InSb (3, 4) от концентрации Cl^- ионов до (о) и после (х) модифицирования 0,1 М растворами KCl и $AgNO_3$

Таким образом, обнаруженный отклик полупроводниковых электродов к ряду ионов позволяет сделать заключение о возможности использования их в качестве индикаторных в потенциометрическом титровании.

Электродные свойства немодифицированных и модифицированных электродов из арсенида и антимониды индия

С целью улучшения электроаналитических характеристик полупроводниковых электродов проведено химическое модифицирование их поверхности. Для получения более устойчивой функции на ионы серебра модифицирование электродов проводили двумя способами: путем выдерживания мембраны в растворах нитрата серебра с концентрацией 10^{-1} - 10^{-3} М и путем последовательного выдерживания в растворах сульфида натрия и нитрата серебра с концентрацией 10^{-1} - 10^{-3} М. Время выдерживания электродов в растворах-модификаторах также варьировалось. Наилучшие результаты получены при выдерживании мембраны исследуемых электродов в 0,1 М растворе $AgNO_3$, так как при переходе к более разбавленным растворам характеристики электродов не изменяются. Рекомендуемое время

вымачивания, достаточное для получения оптимальных электродных характеристик, составляет 10 мин. В этом случае InAs-электрод приобретает устойчивую электродную функцию к ионам Ag^+ в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-1} М с крутизной, близкой к нернстовской 58 ± 2 мВ/рС $_{\text{Ag}^+}$ (рис.1, кривая 3). Аналогичный эффект наблюдается после последовательного модифицирования InAs-электрода в растворах Na_2S и AgNO_3 . В результате для InAs-электрода предел обнаружения снизился на порядок, а величина наклона градуировочной кривой составила 62 ± 2 мВ/рС $_{\text{Ag}^+}$ (рис.1, кривая 4). Для электрода с обработанной поверхностью время установления потенциала сократилось почти вдвое. Установлено, что в результате модифицирования наблюдается смещение градуировочной кривой в область потенциалов, характерной для стандартного AgCЭ (рис.1, кривая 5). Идентичные результаты получены для электрода из антимонида индия (табл.2).

Таблица 2

Влияние условий химического модифицирования на аналитические характеристики полупроводниковых электродов из InAs и InSb

Характеристика электрода	Электрод	Время модифицирования электродов при различной концентрации раствора AgNO_3					
		5 мин.	10 мин.	15 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
		10^{-3} М раствор AgNO_3			10^{-1} М раствор AgNO_3		
Предел обнаружения, моль/л	InAs	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
	InSb	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
Угловой коэффициент, мВ/рAg	InAs	67 ± 2	67 ± 2	67 ± 2	65 ± 2	58 ± 2	58 ± 2
	InSb	76 ± 2	76 ± 2	76 ± 2	72 ± 2	60 ± 2	60 ± 2

Изучение поведения модифицированных электродов из арсенида и антимонида индия в растворах солей меди (II) показало, что после обработки поверхности функция электродов улучшилась. После последовательной обработки поверхности 0,05 М растворами Na_2S и CuSO_4 угловой коэффициент электродной функции для InAs-электрода приблизился к нернстовскому и составил 32 ± 2 мВ, для электрода из InSb – 30 ± 2 мВ. Время отклика электродов снижается до 1-2 мин.

С целью получения более устойчивой функции на хлорид-ионы нами предложено химическое модифицирование поверхности исследуемых электродов 0,1 М растворами KCl и AgNO_3 . Оптимальное время обработки

поверхности мембран составляет 5 минут. Модифицирование поверхности электродов приводит к расширению диапазона линейности электродной функции до 10^{-5} моль/л для обоих электродов. Для InAs- и InSb-электродов величина отклика увеличилась и составила 32 ± 2 мВ/рСl и $27,5 \pm 2$ мВ/рСl соответственно (рис.2, кривые 2, 4). В результате модифицирования градуировочный график полупроводникового электрода приближается к области потенциалов, характерных для стандартного СlСЭ (рис.2, кривая 5). Модифицирование позволяет устранить дрейф потенциала электродов и уменьшить время отклика. Модифицированные электроды характеризуются хорошей воспроизводимостью и стабильностью потенциалов во времени, что выгодно отличает их от немодифицированных электродов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при потенциометрическом титровании скачки потенциала в КТТ будут наблюдаться с обоими электродами, однако наибольших скачков следует ожидать с модифицированными InAs- и InSb-электродами.

Электроды на основе полупроводниковых материалов из арсенида и антимонида индия в потенциометрическом титровании

Благодаря обнаруженному отклику на рН полупроводниковые электроды использованы в качестве индикаторных в кислотно-основном титровании. В результате титрования раствора NaHCO_3 0,1 М раствором HCl было установлено, что лучше зарекомендовал себя электрод из арсенида индия. Для него в конечной точке титрования получен наибольший скачок потенциала величиной 110 мВ, не уступающий по величине скачку потенциала стеклянного электрода. Установление стационарного потенциала происходит в течение 10 сек. после добавления очередной порции титранта.

Обнаруженная чувствительность исследуемых электродов к ионам серебра (I) и хлора (I) позволила использовать их в качестве индикаторных для потенциометрической индикации точки эквивалентности при титровании стандартных растворов хлоридов растворами нитрата серебра.

При титровании хлоридов 0,1 М раствором AgNO_3 с InAs-электродом с немодифицированной и модифицированной 0,1 М растворами KCl и AgNO_3 поверхностью получены хорошо воспроизводимые скачки потенциала (рис.3, кривые 2, 3). Значение потенциала на немодифицированном InAs-электроде стабилизируется в течение 30 сек. после добавления очередной порции титранта, а на модифицированном InAs-электроде практически мгновенно. Следует отметить, что область скачка потенциала для модифицированного электрода из InAs близка к области скачка потенциала, характерного для СlСЭ (рис.3, кривая 1). При титровании хлоридов 10^{-3} М раствором AgNO_3 с химически модифицированным электродом из InAs получен более резкий скачок потенциала по сравнению с электродом со свежезачищенной поверхностью (рис.3, кривые 4, 5).

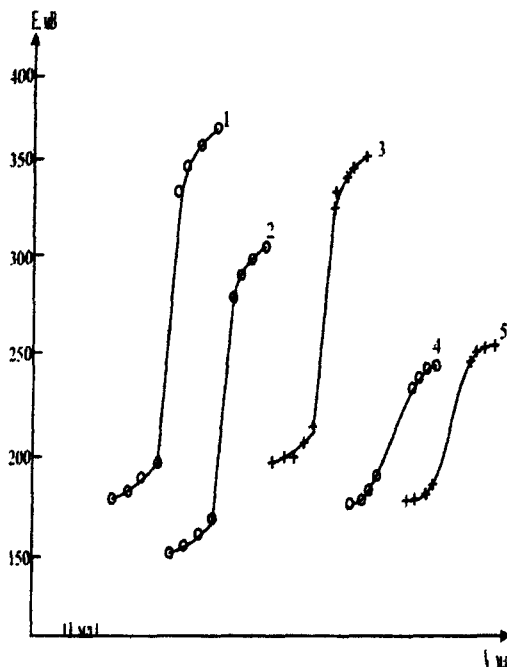


Рис.3. Кривые потенциометрического титрования хлоридов с CICЭ (1) и InAs-электродом (2-5) до (o) и после (x) модифицирования. Титранты: 1, 2, 3— 10^{-1} М AgNO_3 ; 4, 5 — 10^{-3} М AgNO_3 .

Обнаруженный отклик полупроводниковых электродов к ионам Cu^{2+} нашел подтверждение в кривых титрования растворов меди (II) растворами ЭДТА в ацетатном (pH 3,9), уротропиновом (pH 6,8), аммиачном (pH 9,4) буферных растворах. Во всех случаях при титровании меди 0,005 М раствором ЭДТА с InAs-электродом величины скачков потенциала одинаковы. Модифицирование электрода в 0,05 М растворах Na_2S и CuSO_4 позволяет получить кривые титрования с более выраженными скачками потенциалов. Титрование меди раствором ЭДТА с InSb-электродом также можно проводить в довольно широком интервале кислотности, оптимальной при этом является среда с pH 6,0-7,0, поддерживаемая уротропиновым буферным раствором. В табл. 3 приведены примеры определения меди с классическим медьселективным и полупроводниковыми электродами.

Данные табл. 3 показывают хорошую сходимость полученных результатов, относительная погрешность определения не превышает 1,3%.

Таблица 3

Результаты определения меди потенциометрическим титрованием с различными электродами ($n = 4$, $P = 0,95$)

Электрод	Введено, мг	Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мг	$D_{0,95}$, %
CuCЭ	1,58	$1,59 \pm 0,01$	0,6
InAs	2,38	$2,41 \pm 0,03$	1,3
InSb	3,17	$3,21 \pm 0,04$	1,3

Аналитическое применение электродов на основе арсенида и антимонида индия

Эколого-аналитический мониторинг природных объектов. На основании результатов, полученных в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования, разработан ряд унифицированных методик.

Обнаруженная pH-чувствительность InAs- и InSb-электродов позволила нам апробировать их для измерения pH и в качестве индикаторных для определения гидрокарбонатов, боратов в воде методом кислотно-основного титрования. В качестве объектов исследования использовали речные воды Западно-Казахстанской области.

На рис.4 представлены кривые последовательного потенциометрического титрования гидрокарбонатов в природной воде 0,05 М раствором H_2SO_4 и боратов 0,025 М раствором NaOH со стеклянным и полупроводниковым электродом из InSb. Кривые титрования имеют классический вид с четким перегибом, позволяющим легко и быстро фиксировать КТТ. Причем величины скачков потенциала в конечной точке титрования для полупроводникового электрода (рис.4, кривые 4, 5) не уступают скачкам потенциала, полученным для стеклянного электрода (рис.4, кривые 1, 2).

Результаты титрования, полученные с полупроводниковыми электродами на стандартных растворах хлоридов, позволили определить их содержание в природных водах. Причем для электрода из InSb удалось осуществить титрование хлоридов 0,1 М раствором $AgNO_3$ в пробе природной воды сразу же после определения в ней кислых компонентов не меняя электрода, при этом с исследуемым электродом получен скачок потенциала, не уступающий по величине скачку потенциала с ClCЭ (рис.4, кривые 3, 6).

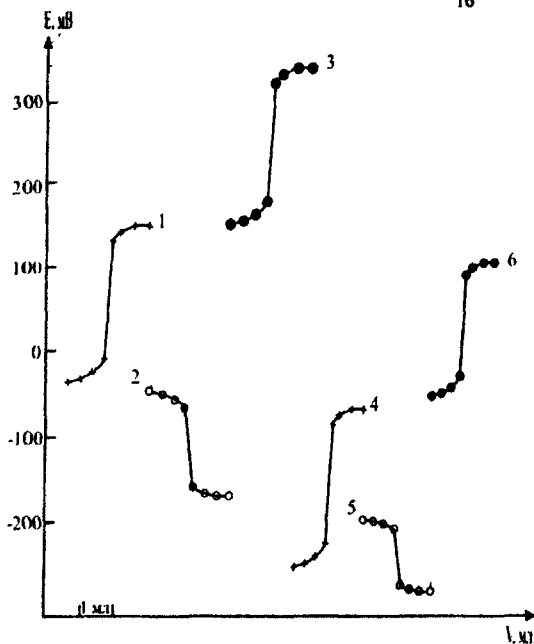


Рис.4. Кривые потенциометрического титрования гидрокарбонатов (x) 0,05 М раствором H_2SO_4 , боратов (o) 0,025 М раствором NaOH , хлоридов (·) 0,1 М раствором AgNO_3 в одной пробе природной воды со стеклянным (1, 2), хлорид-селективным (3) и InSb -электродами (4, 5, 6).

Электроды из арсенида и антимонида индия были использованы нами для потенциометрического определения сульфатов в природных водах. В табл. 4 представлены результаты потенциометрического определения pH, гидрокарбонатов, боратов, хлоридов, сульфатов в воде реки Урал с использованием электродов с полупроводниковыми мембранами и классических ионселективных электродов. В качестве контрольного метода использовали Гостовский метод, основанный на потенциометрическом определении HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} с использованием стеклянного, хлоридселективного и медьселективного электродов соответственно.

Таблица 4
Результаты потенциометрического анализа воды реки Урал
($n=4$; $P=0,95$)

Определяемый компонент	Титрант	Разработанная методика		Известная методика		
		Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r	Электрод	Найдено, $\bar{x} \pm \delta$, мг/л	S_r
pH		$6,23 \pm 0,04$	0,04	ЭСЛ	$6,25 \pm 0,09$	0,01
HCO_3^-	H_2SO_4	165 ± 5	0,01	ЭСЛ	168 ± 6	0,02
BO_3^{3-}	NaOH	$0,31 \pm 0,06$	0,01	ЭСЛ	$0,34 \pm 0,10$	0,01
Cl^-	AgNO_3	157 ± 6	0,02	ClCЭ	159 ± 7	0,03
SO_4^{2-}	CuSO_4	96 ± 2	0,03	CuCЭ	97 ± 3	0,04

Анализ табл. 4 показывает, что разработанная методика по точности соизмерима с известной методикой. Однако простота выполнения и экспрессность предлагаемой методики являются ее неоспоримыми достоинствами.

Применение электродов из InAs и InSb для потенциометрического определения лекарственных препаратов. На основании полученных результатов показана возможность применения полупроводниковых электродов для определения лекарственных препаратов.

Из-за найденного отклика изучаемых электродов к pH, они были использованы для определения гидрохлоридсодержащих лекарственных веществ, таких как: дибазол (гидрохлорид 2-бензилбензимидазола), димедрол (β -диметиламиноэтилового эфира бензгидрола гидрохлорид), новокаин (гидрохлорид β -диэтиламиноэтилового эфира п-аминобензойной кислоты), папаверина гидрохлорид (гидрохлорид 6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксибензил)-изохинолина), тиамин хлорид (4-метил-5- β -оксиэтил-N-(2-метил-4-амино-5-метил-пиримидил)-тиазолий гидрохлорид), пиридоксина гидрохлорид (2-метил-3-окси-4,5-ди-(оксиметил)-пиридина гидрохлорид) по методу нейтрализации. Титрование дибазола 0,1 н. раствором NaOH с электродами из InAs и InSb проводили в водных и спиртовых растворах с целью изучения влияния растворителя на результаты титрования. При потенциометрическом титровании дибазола 0,1 н. раствором NaOH в водной среде для электродов из InAs и InSb получены скачки потенциала величиной 110 мВ и 100 мВ соответственно. Титрование дибазола в среде этанола с InAs- и InSb-электродами приводит к увеличению скачков потенциала до 140 мВ и 120 мВ соответственно. Изменение величины скачка потенциала исследуемых полупроводниковых электродов составило в пределах 5-10 мВ за время всего периода исследований (более 2 лет). Аналогичные результаты получены при потенциометрическом титровании 0,1 н. раствором NaOH папаверина гидрохлорида, димедрола, новокаина с электродами из InAs и InSb. При титровании в этанольной среде не наблюдается дрейфа и потенциал на полупроводниковых электродах устанавливается практически мгновенно.

Кривая титрования тиамин хлорида (витамина В₁), применяемого для предупреждения и лечения гипо- и авитаминоза В₁, невритов, радикулитов, невралгии, язвенной болезни желудка, 0,1 н. раствором NaOH с InSb-электродом характеризуется ярко выраженным скачком потенциала ($\Delta E=105$ мВ), что позволяет надежно идентифицировать конечную точку титрования (рис.5, кривая 1). При потенциометрическом титровании пиридоксина гидрохлорида (витамина В₆), используемого для лечения В₆-гипоавитаминоза, анемии, радикулита, 0,1 н. раствором NaOH для электрода из InAs получен скачок потенциала величиной 115 мВ, для InSb-электрода – 110 мВ (кривые 2, 3).

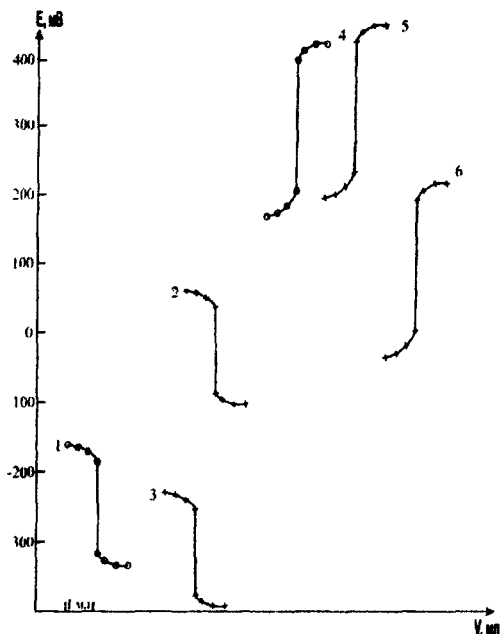


Рис.5. Кривые потенциометрического титрования тиамин хлорида (о) и пиридоксин гидрохлорида (х) с электродами из InAs (2, 4, 5) и InSb (1, 3, 6). Титранты: 1, 2, 3 – 0,1 н. раствор NaOH; 4, 5, 6 – 0,1 н. раствор AgNO_3 .

Поскольку исследуемые лекарственные препараты (дибазол, папаверина гидрохлорид, димедрол, новокаин, тиамин хлорид, пиридоксин гидрохлорид) являются хлоридсодержащими соединениями, представляло интерес определить их методом осадительного титрования с использованием в качестве индикаторных электродов из арсенида и антимонида индия. Титрование папаверина гидрохлорида с электродом из InAs и ClCЭ 0,1 н. раствором AgNO_3 проводили с использованием в качестве фоновых растворов водно-органических сред, варьируя при этом содержанием этанола в растворе. Наилучшие результаты получены при титровании препарата в чисто этанольной среде (рис.6, кривые 4, 6). При соотношении водной и органической фаз 2:3 величина скачка уменьшается, однако конечная точка титрования также хорошо идентифицируется для обоих электродов (рис.6, кривые 3, 5). При титровании дибазола 0,1 н. раствором AgNO_3 с электродами из InAs и InSb величины скачков потенциала составили 90 мВ и 100 мВ соответственно (рис.6, кривые 1, 2). Идентичные кривые титрования с четким перегибом в конечной точке титрования получены при титровании витаминов (рис.5, кривые 4-6) и новокаина 0,1 н. раствором AgNO_3 (рис.6, кривые 7, 8).

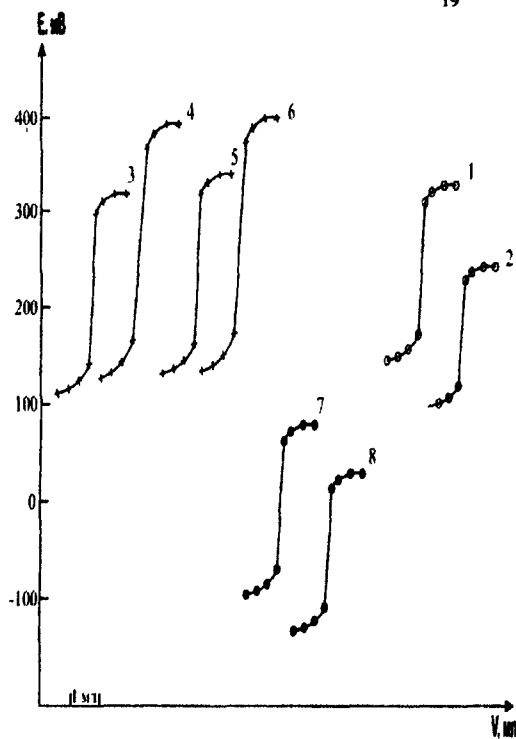


Рис.6. Кривые потенциометрического титрования дибазола (о), папаверина гидрохлорида (х), новокаина (·) 0,1 н. раствором AgNO_3 с электродами: InAs – 1, 5, 6, 7; InSb – 2, 8; ClCЭ – 3, 4.

Результаты определения лекарственных препаратов с использованием разработанных и контрольных методик приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты определения лекарственных препаратов
($n=5$, $P=0,95$)

Лекарственный препарат	Разработанная методика				Контрольная методика	
	Электрод	Титрант	Найдено, $\bar{c} \pm \delta$, мг	S_r	Найдено, $\bar{c} \pm \delta$, мг	S_r
Дибазол	InAs	AgNO_3	$24,6 \pm 0,2$	0,01	$24,8 \pm 0,4$	0,01
Папаверина гидрохлорид	InSb	AgNO_3	$45,5 \pm 0,7$	0,01	$45,3 \pm 0,4$	0,01
Димедрол	InAs	NaOH	$26,5 \pm 0,5$	0,01	$26,8 \pm 0,8$	0,02
Новокаин	InSb	NaOH	$11,2 \pm 0,5$	0,03	$11,3 \pm 0,6$	0,03
Тиамин хлорид	InAs	AgNO_3	$50,0 \pm 2,8$	0,04	$49,3 \pm 4,0$	0,05
Пиридоксина гидрохлорид	InSb	NaOH	$49,8 \pm 0,8$	0,01	$50,6 \pm 2,0$	0,02

Как видно из приведенных данных, разработанный метод характеризуется достаточной точностью. Результаты определения лекарственных препаратов сравнивали с контрольной методикой, основанной на титровании щелочью в присутствии индикатора фенолфталеина. Использование полупроводниковых электродов позволяет унифицировать анализ, т.е. с помощью одного электрода возможно определение ряда лекарственных препаратов различного химического строения по методу нейтрализации и осаждения.

ВЫВОДЫ

1. Изучены основные электроаналитические характеристики (диапазон определяемых концентраций, угловой коэффициент электродной функции, время отклика) электродов на основе полупроводниковых материалов из арсенида и антимонида индия в растворах солей металлов, галогенидов, сульфидов и комплексообразующих реагентов.

2. Установлено, что полупроводниковые электроды из InAs и InSb имеют отклик на pH, ионы металлов (серебра, меди, свинца), ионы неметаллов (хлора, серы), комплексообразующие реагенты (ДЭДК-Na).

3. С целью улучшения аналитических характеристик исследуемых электродов предложено химическое модифицирование их поверхности, заключающееся в последовательном выдерживании в соответствующих растворах анионов и катионов. Показано, что улучшение электрохимических характеристик электродов (расширение диапазона определяемых концентраций, увеличение углового коэффициента электродной функции, уменьшение времени отклика) в результате модифицирования происходит за счет изменения электрохимической активности поверхности электродов в результате твердофазных реакций и образования тонкого модифицированного слоя.

4. Установлена возможность использования полупроводниковых электродов из арсенида и антимонида индия в качестве индикаторных при кислотно-основном, комплексонометрическом, осадительном потенциометрическом титровании.

5. На основе полученных данных разработана методика последовательного определения кислых компонентов, хлоридов, сульфатов в природных водах, отличающаяся экспрессностью, хорошей точностью и простотой выполнения. Показана возможность использования полупроводникового электрода из антимонида индия для определения pH, гидрокарбонатов, хлоридов в одной пробе природной воды.

6. Разработаны методики определения лекарственных препаратов различного химического строения с использованием полупроводникового электрода методами кислотно-основного и осадительного титрования.

7. Для решения задач экоаналитического мониторинга выявлена возможность использования электродов из арсенида и антимонида индия, характеризующихся механической прочностью, простотой изготовления, универсальностью, длительным сроком службы.

Основные публикации по теме диссертации

1. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Физико-химические методы для анализа почв // Тезисы науч. сообщ. межд. научно-практ. конф. «Реформа сельского хозяйства – состояние и перспективы развития полеводства». – Уральск, 1998. – С.98.
2. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Полупроводниковые сенсоры для анализа пластовых флюидов // Сборник научных трудов «Вопросы экономики, агрономии, зоотехнии, механизации сельскохозяйственного производства». Часть II. – Уральск, 1999. – С. 326-332.
3. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Экспресс-анализ пластовых флюидов с использованием электродов с полупроводниковыми мембранами // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. №12. С.1304-1306.
4. Бурахта В.А., Кунашева З.Х., Айтюрин Т.Г., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Сенсор с мембраной из антимоноид индия для анализа пластовых флюидов // Тезисы докл. V Всерос. конф. с участием стран СНГ «Электрохимические методы анализа». Москва, 1999. С.27-28.
5. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Изучение свойств потенциометрических сенсоров на основе новых полупроводниковых материалов // Тезисы докл. Всерос. конф. с межд. участием «Сенсор-2000. Сенсоры и микросистемы». С.-Пб., 2000. С.318.
6. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Электрохимические сенсоры для анализа пиретроидов // Тезисы докл. Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2000» с межд. участием. Краснодар, 2000. С.92.
7. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Использование электрохимических сенсоров с полупроводниковыми мембранами в эколого-аналитических исследованиях // Тезисы докл. Межд. научно-практ. конф. «Интеграция науки и образования – гуманитарный приоритет XXI века». Уральск, 2001. С. 146-147.
8. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Изучение экологических проблем Западного Казахстана с использованием новых полупроводниковых электродов // Тезисы докл. Межд. конф. по аналит. химии, посвященной 100-летию со дня рождения О. А. Сонгиной. Алматы, 2001. С.35.
9. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Электроды на основе полупроводниковых материалов для потенциометрического титрования // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. №6. С. 630-635.
10. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Потенциометрическое определение пиретроидов с использованием электродов с полупроводниковыми мембранами // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. №6. С. 1086-1090.
11. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Экспресс-определение рН, карбонатов, гидрокарбонатов, боратов, хлоридов в природных водах с использованием электродов с полупроводниковыми мембранами // Вестник КазГУ. Серия химическая. 2001. № 1 (21). С.105-112.

12. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Определение лекарственных препаратов потенциометрическим титрованием с электродами на основе полупроводниковых материалов // Межд. научный журнал «Поиск». Серия естеств. и техн. наук. 2002. №3. С.9-14.
13. Burakhta V.A., Baitlesova (Khasainova) L.I. Electrochemical sensors with semiconductor membranes from arsenid of indium and antimonid of indium for potentiometric analysis // Abstract book of 9th International Meeting on Chemical Sensors. USA. Boston, 2002. P.177.
14. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Потенциометрические сенсоры на основе полупроводниковых соединений InAs и InSb для экоаналитического контроля // Тезисы докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2003» с межд. участием. С.-Пб., 2003. С.51.
15. Бурахта В.А., Айтюрина Т.Г., Байтлесова (Хасаинова) Л.И., Кутищев В.Н. Электрохимический сенсор для анализа жидких сред. Предварительный патент РК № 14134. Заявка № 2001/1341.1. Оpubл. 15.03.2004 г., бюл. №3.
16. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Применение сенсоров на основе полупроводниковых материалов для контроля качества лекарственных препаратов // Тезисы докл. VI Всерос. конф. по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2004». Уфа, 2004. С.60-61.
17. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Многофункциональные потенциометрические сенсоры для эколого-аналитического контроля // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Народное хозяйство Западного Казахстана: состояние и перспективы развития». Уральск, 2004. С.409-410.
18. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Многофункциональные сенсоры на основе антимоноидов галлия и индия для потенциометрического титрования // Тезисы докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004». Новосибирск, 2004.
19. Бурахта В.А., Байтлесова (Хасаинова) Л.И. Анализ витаминов В₁ и В₆ с использованием электрохимических сенсоров // Материалы II Межд. научно-практ. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия». Караганда, 2004. С.120-123.

Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук, профессору Власову Юрию Георгиевичу за ценные научные консультации при обсуждении результатов диссертационной работы.

Подписано в печать 14.11.2005.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 338

Отпечатано в типографии РИО ЗКАТУ имени Жангир хана.
090009, Уральск, Волгоградская, 51.

№ 2 4 4 3 8

РНБ Русский фонд

2006-4

29404