

ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОТОПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Предложен новый вариант модифицирования графитового электрода золотом, заключающийся в локализации на поверхности графита центров металлического золота из водорастворимого акрилового полимера. Данный способ позволяет сократить количество золота, используемого для анализа, жестко закрепить его на поверхности электрода и формировать воспроизводимую поверхность электрода. Установлены закономерности влияния состава раствора полимерной композиции и способа модификации графитового электрода на аналитические сигналы ртути. Обоснован возможный механизм формирования кластеров золота при электрохимическом восстановлении металлоорганической матрицы.

Ключевые слова: модифицирование электродов; наночастицы золота; инверсионная вольтамперометрия; определение ртути.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) обладает высокой чувствительностью, точностью и низкими пределами обнаружения, однако метрологические характеристики методик анализа во многом определяются типом используемых электродных систем [1]. В аналитической практике до сравнительно недавнего времени широкое применение находили лишь металлические (главным образом ртутные) и углеродсодержащие электроды. Однако в последнее время все больше внимания уделяется химически модифицированным электродам, что связано с расширением аналитических свойств уже известных электродных систем путем разнообразных модификаций [2, 3]. К таким изменениям можно отнести как введение в систему дополнительных компонентов, так и изменение физического состояния самого электрода (увеличение дисперсности, стабилизация фазы) [4]. Одним из перспективных направлений по созданию новых электродов является использование полимерных композиций, состоящих из полимерной матрицы с включенным модификатором, выполняющим функцию медиатора электродного процесса. Интерес к таким системам обусловлен тем, что их адсорбционные, электрохимические, электрокаталитические свойства могут быть изменены путем варьирования состава и структуры поверхности [5, 6]. К таким системам можно отнести и так называемые ультрамикроразмеры (УМЭ), т.е. электроды с необычайно малыми размерами – от нескольких нанометров до 20–50 мкм. Применение УМЭ матриц позволяет достичь более низких пределов обнаружения при хорошем соотношении сигнал / шум. С уменьшением размера электрода до нескольких микрон расширение фронта диффузии из-за «краевого эффекта» и, следовательно, увеличение объема, из которого может диффундировать электроактивное вещество, приводят к тому, что при использовании наноразмеров быстро устанавливается квазисферический диффузионный режим [4].

В настоящее время широкое распространение в методе инверсионной ИВА получили золотографитовые электроды [7]. Элементарное золото, выделенное на поверхности графита, выступает в роли центров, на которых восстанавливаются определяемые ионы. Аналитический сигнал на таких электродах формируется, как правило, за счет электроосаждения образовавшегося концентрата (твердые растворы определяемого

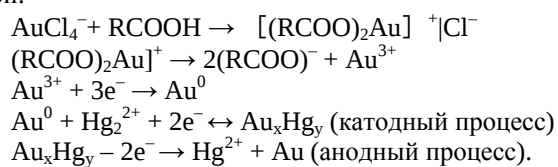
компонента с золотом или интерметаллида), в результате чего чувствительность определения значительно повышается. Однако золотографитовые электроды не лишены недостатков: достаточно сложно электролизом сформировать хорошо воспроизводимую поверхность электрода, высокий расход золотохлороводородной кислоты, слабую устойчивость золотой пленки в анализируемых средах. Мы предлагаем формировать наноразмерные центры золота в полимерной пленке, наносимой на поверхность графитовой подложки. Полимер играет роль специфического стабилизатора, тем самым увеличивает устойчивость системы, а распределение частиц в полимерной матрице носит более равномерный характер.

В данной работе исследованы композиционные материалы на основе акриловых сополимеров, образованных метакриловой кислотой (МАК), содержащей карбоксильную группу, обеспечивающую ионный транспорт, и метилметакрилатом (ММА), выполняющего функцию структурообразователя. Выбор акрилатсодержащих полимеров в качестве основы для ионопроводящей композиции обусловлен доступностью сырья, простой технологией синтеза сополимеров, наличием функциональных групп, способных взаимодействовать как с ионами золота, так и с определяемыми катионами металлов [8]. Полимерные материалы получали методом радикальной сополимеризации в блоке с последующим растворением в соответствующих растворителях. В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты или пероксид бензоила. Изучены также электрохимические свойства раствора сополимера МАК:ММА в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ-400), выполняющего роль транспортера ионов золота и порообразователя в полимерной матрице. Внедрение золота в полимерную матрицу проводили через растворитель путем предварительной экстракции золота бутилацетатом для предотвращения сшивки полимерных цепей ионами металлов. Полимерные покрытия на поверхности графитовой подложки формировали либо методом капельного испарения, либо методом коагуляции раствора полимера в водном фоновом растворе.

Регистрацию вольтамперных кривых проводили с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 в комплекте с персональным компьютером, в трехэлектродной ячейке, в постоянно-токовом режиме.

В качестве подложки для получения золотографитовых полимерных электродов (ЗГПЭ) использовали импрегнированные графитовые электроды. Вспомогательным и электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (х.с.э), заполненный 1 моль/л раствором KCl. Электрическую проводимость полимерных электролитов измеряли в ячейке, состоящей из двух графитовых электродов одинаковой площади, жестко зафиксированных на определенном расстоянии, погруженных в раствор 0,1 М KCl. На поверхность одного из электродов наносили определенный объем раствора полимера и фиксировали электрическую проводимость с помощью универсального измерителя LRC E7-11. УФ-спектры растворов полимеров регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453 в диапазоне 200–1100 см⁻¹. Образцы для измерения получали нанесением 50 мкл раствора полимера на стеклоглеродную подложку. Пленку высушивали при 60°C. Электролиз проводили в фоновом растворе 0,1 М KCl при потенциале –0,8 В в течение 10 минут. Поверхность ЗГПЭ анализировали на растровом микроскопе HITACHI TM 3000.

В процессе электролиза AuCl₄⁻ восстанавливается до элементарного золота, образуя на поверхности графита кластеры металлического золота, изолированные друг от друга полимерной композицией. Возможный механизм формирования ЗГПЭ и аналитического сигнала ртути может быть представлен следующей схемой:



После электролиза полимерная пленка приобретает малиновую окраску, характерную для наночастиц золота, а на УФ-спектре проявляется полоса поглощения при $\lambda = 550$ нм, вызванная колебаниями валентных электронов в наноразмерных частицах золота (рис. 1).

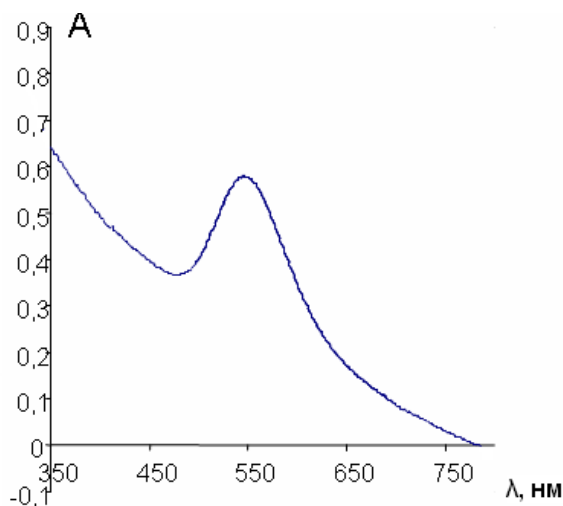


Рис. 1. УФ-спектр полимерной пленки, модифицированной золотом

Формирование кластеров металлического золота на поверхности графитового электрода подтверждается данными, полученными на растровом микроскопе (рис. 2).

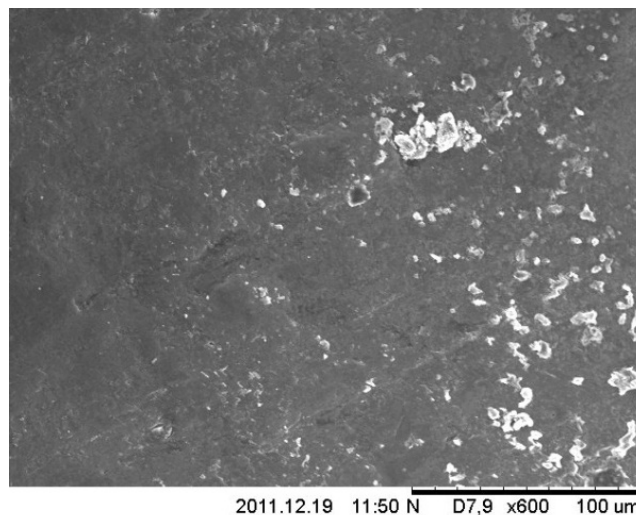


Рис. 2. Фотография поверхности ЗГПЭ, полученная на растровом микроскопе HITACHI TM

Предел обнаружения ртути на электроде, сформированном на основе пленки сополимера ММА:МАК, содержащей золото, достаточно высок, что обусловлено низкой проводимостью полимерной композиции. Электропроводящие свойства полимерных пленок зависят от способа их получения [9]. Для повышения электропроводности полимерного состава и улучшения ионного транспорта пленки нами предложено формировать золотополимерный электрод с включением в состав полимерной композиции ПЭГ.

ПЭГ обладает рядом преимуществ [10]: неограниченно смешивается с водой, следовательно, НАuCl₄ в нем хорошо растворимо; ПЭГ растворим в растворе полимера, т.е. образует гомогенный раствор; при погружении полимерной композиции в водный раствор ПЭГ «вымывается», в результате чего в полимерной пленке образуются поры-каналы, через которые определяемые ионы могут диффундировать к центрам металлического золота, сформированному на графитовой подложке.

На электродах, модифицированных пленкой, в состав которой входит ПЭГ, предел обнаружения примерно на два порядка ниже по сравнению с электродом, сформированным на основе МАК:ММА.

Для оптимизации аналитического сигнала, получаемого на ЗГПЭ, изучено влияние состава полимерной композиции и способа формирования полимерной пленки на поверхности графитового электрода.

На рис. 3 представлены зависимости величины анодного пика ртути от концентрации золота в полимерной пленке. С увеличением концентрации ионов AuCl₄⁻ вплоть до 0,025 ммоль/кг полимера наблюдается повышение аналитического сигнала ртути, что связано с увеличением количества центров золота на поверхности графитового электрода, на которых может восстанавливаться ртуть. Дальнейшее повышение концентрации ионов золота приводит к уменьшению сигнала, что может быть обусловлено частичной деструкцией полимерной композиции при погружении ее в водный раствор.

При формировании полимерной пленки на подложке наиболее технологически простым и распространенным способом является метод капельного испарения.

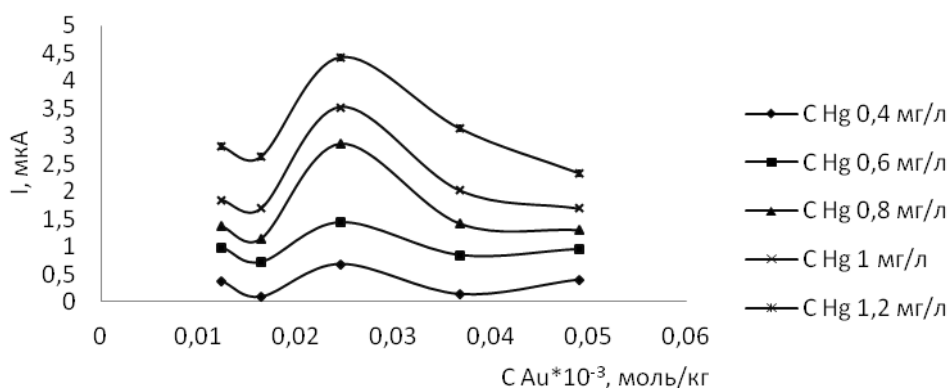


Рис. 3. Влияние концентрации золота в растворе полимера на аналитический сигнал ртути

Однако проведенные нами исследования показали, что данные пленки обладают низкой электропроводностью. Для обеспечения высокого диффузионного режима мы предлагаем применить процесс коагуляции акриловых полимеров в водной среде для получения высокопористых пленок, обеспечивающих доступ определяемых ионов к поверхности графитовой подложки. Данный процесс возможен при использовании в качестве растворителя полимерной композиции пластификатора, замедляющего процесс коагуляции и способствующего образованию мелких пор в полимерной пленке.

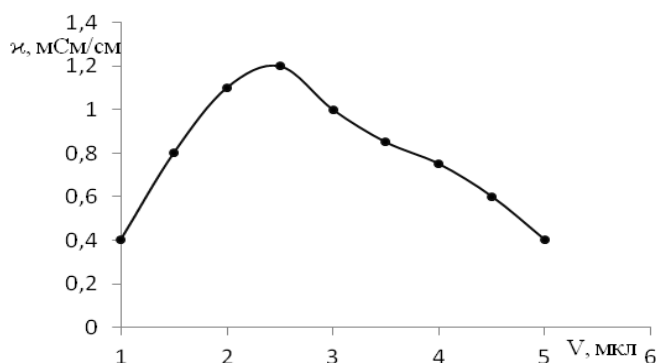


Рис. 4. Влияние объема раствора полимера, наносимого на графитовый электрод, на электропроводность полимерной пленки

Увеличение объема раствора полимера на поверхности графитового электрода приводит к увеличению толщины полимерной пленки, а следовательно, к уменьшению электропроводности электродной системы в целом (см. рис. 4). Несмотря на падение электропроводности, увеличение объема полимерного раствора приводит к повышению количества ионов золота, способных в ходе электролиза восстанавливаться на поверхности ГЭ, в результате чего наблюдается рост аналитического сигнала ртути. Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение объема сополимера к поверхности электрода (мм^2) составляет 2:1.

Таким образом, выбраны оптимальные условия для формирования ЗПГЭ: ММА:МАК:ПЭГ – 6:1:2, содержание золота – 0,025 ммоль/кг полимера, соотношение объема сополимера (мкл) к поверхности электрода (мм^2) – 2:1, потенциал предварительного электролиза – 0,7 В. Аналитический сигнал ртути, полученный на

электроде, сформированном в оптимальных условиях представлен на рис. 5.

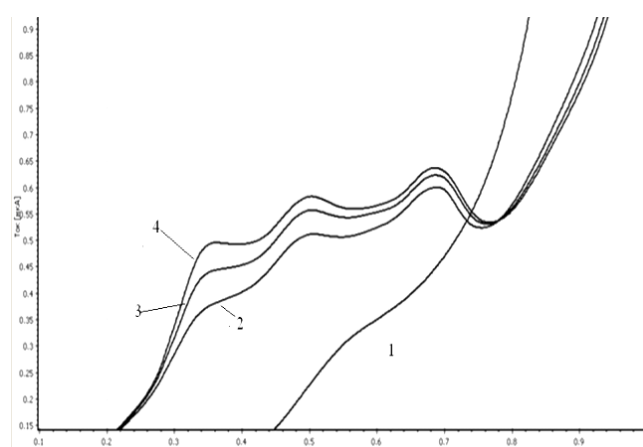


Рис. 5. Вольтамперограммы ртути на золотопolyмерном электроде: фоновый электролит $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1$, 0,1 М КСl (1), $\text{C}(\text{Hg}^{2+})$ 0,2 (2), 0,4 (3), 0,6 (4) мкг/дм³

При внесении ртути в электрохимическую ячейку на вольтамперограмме проявляются три анодных пика при потенциалах 0,35, 0,50 и 0,67 В. От добавки ртути линейно растет только пик при потенциале 0,35 В в диапазоне концентраций 0,01–1 мкг/л при времени электролиза 60 с. Появление двух дополнительных пиков, возможно, обусловлено окислением интерметаллидов ртути и золота переменного состава, поскольку в отсутствие ртути в ячейке (рис. 5, 1) данные сигналы не проявляются.

Методом электронной микроскопии проведен сравнительный анализ поверхности ЗГЭ и ЗППЭ (табл. 1), на основании которого можно сделать вывод о том, что при одинаковой чувствительности электрода количество активных центров на поверхности ЗППЭ на порядок меньше по сравнению с ЗГЭ.

Таблица 1
Элементный состав поверхности ЗГЭ и ЗППЭ, полученный методом растровой электронной микроскопии

Электрод	ЗГЭ	ЗППЭ
C (Au) norm., at %	2,51	0,31
C (C) norm., at %	97,49	99,69
Количество Au на поверхности, г	$3,76 \times 10^{-9}$	$2,13 \times 10^{-10}$

Апробация разработанного электрода проведена на примере анализа природной воды, биологических объектов и продуктов питания. Пробоподготовку образцов для анализа проводили по аттестованным методикам [11]. В табл. 2 представлены результаты анализа различных объектов, полученные методом ИВА на ЗГЭ и ЗГПЭ

электродах и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (метод «холодного пара»).

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что результаты, полученные методом ИВА на ЗГЭ и ЗГПЭ, и результаты, полученные методом ИВА на ЗГПЭ и методом ААС, сопоставимы.

Т а б л и ц а 2

Результаты анализа различных объектов, полученные методом ИВА на ЗГЭ и ЗГПЭ электродах и методом ААС (мг/л, мг/кг)

Объект анализа	ИВА			ААС	
	С(ЗПЭ)	С(ЗГЭ)	$t_{\alpha(0,05,4)}$	С	$t_{\alpha(0,05,4)}$
Вода подземная	–	–	–	0,000042	–
	0,00012	0,0001	2,64	0,00015	2,19
Рыба	0,021	–	–	0,022	1,68
	0,054	0,050	2,01	0,058	1,34
Молоко	–	–	–	–	–
Вино	0,00052	0,00046	3,48	0,00055	2,46

Таким образом, разработан новый способ формирования ЗГПЭ для метода ИВА, позволяющий сократить количество золота, используемого для анализа без

снижения чувствительности по сравнению с ЗГЭ, жестко закрепить его на поверхности графита и формировать воспроизводимую поверхность электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brainina K.Z. The use of the reference element method for stripping voltammetric analysis of natural waters // *Electroanalysis*. 1992. Vol. 4. P. 549–554.
2. Zakharchuk N.F., Borisova N.S., Saraeva S.Yu. et al. Modified thick-thilm graphite electrodes: morphology and stripping voltammetry // *Electroanalysis*. 1999. Vol. 11, № 9. P. 614–622.
3. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М. : БИНО ; Лаборатория знаний, 2010. С. 62–98.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М. : Мир, 2003. 486 с.
5. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 10. С. 1014–1036.
6. Минаев К.М., Шелковников В.В. Формирование модифицированных электродов на основе акриловых сополимеров в методе ИВА для анализа тяжелых металлов // *Труды Томского государственного университета*. 2010. Т. 273, вып. 2. С. 119–122.
7. Noskova G.N., Zakharova E.A., Chernov V.I. et al. Fabrication and application gold microelectrode ensemble based on carbon black-polyethylene composite electrode // *Analytical Methods*. 2011. Vol. 3, № 5. P. 1130–1135.
8. Минаев К.М., Шелковников В.В. Определение Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в природных объектах методом инверсионной вольтамперометрии на графитовом электроде, модифицированном ртутьсодержащим акриловым полиэлектrolитом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 9. С. 12–15.
9. Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.И. и др. Проблема быстрого ионного транспорта в твердых полимерных электролитах // *Российский химический журнал*. 2001. Т. XLV, № 4. С. 35–43.
10. Осипов Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 8. С. 40–47.
11. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 14 января 2013 г.