

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

На правах рукописи



Кифле Александр Берхане

**Влияние «зеленых» металлов, как модификаторов,
на электрохимические и электроаналитические свойства
толсто пленочных углеродсодержащих электродов на примере
вольтамперометрического определения формальдегида и никеля**

1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
КОЗИЦИНА Алиса Николаевна

Официальные оппоненты:

ЗИЯТДИНОВА Гузель Камилевна,
доктор химических наук, доцент, ФГАОУ
ВО «Казанский (Приволжский) федераль-
ный университет», профессор кафедры ана-
литической химии Химического института
им. А.М. Бутлерова;

СТОЖКО Наталия Юрьевна,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Уральский государственный экономи-
ческий университет», г. Екатеринбург, заве-
дующий кафедрой физики и химии;

ДОРОЖКО Елена Владимировна,
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
доцент отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов

Защита состоится «12» декабря 2024 года в 16:00 часов на заседании диссертаци-
онного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, И-420
(зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Ураль-
ский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6499>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Формальдегид (ФА) поступает в окружающую среду как из природных источников, так и вследствие антропогенной деятельности. Соответственно, большое количество людей подвергается воздействию этого вещества в быту и на производстве. Это соединение очень вредно для здоровья человека и может вызывать серьезные респираторные и дерматологические нарушения. Известно много случаев отравления, аллергии, астмы, поражения легких, рака и смерти в результате воздействия формальдегида из различных источников. На нескольких экспериментальных моделях *in vivo* и *in vitro* было показано, что ФА обладает мутагенным и генотоксическим действием. В своей безводной форме ФА является реакционноспособным электрофилом, который может ковалентно связываться с биологическими нуклеофилами в белках, ДНК и т. д., что может приводить к образованию специфичных к ФА антител и облегчает образование внутриканальных и ДНК-белковых поперечных связей. Вероятно, что указанные внутриклеточные реакции ФА ответственны за его токсическое / канцерогенное действие.

Формальдегид используется в производстве фенолформальдегидных, карбамидоформальдегидных и меламиноформальдегидных смол, которые используются при производстве древесностружечных плит и фанеры для изготовления мебели. Таким образом, ФА является основным загрязнителем воздуха в помещениях. Также эти смолы используются в качестве вспомогательных реагентов в текстильной и кожевенной промышленности, при производстве резины, цемента и других строительных материалов. В качестве консерванта его можно использовать в деревообработке, производстве красок, косметики, средств личной гигиены и фармацевтической продукции, поскольку он предотвращает появление плесени и рост бактерий. ФА также был обнаружен в воде на очистных сооружениях и в очищенной бутилированной питьевой воде, в основном, за счет окисления органических веществ при озонировании и хлорировании. Столь широкое использование ФА в различных областях создает необходимость разработки простых и чувствительных методов его контроля в объектах окружающей среды, питьевой воде, бытовых товарах, фармацевтическом сырье и лекарственных препаратах.

Электроаналитические подходы, благодаря их высокой чувствительности, быстрому отклику, селективности, простоте, низкой стоимости и миниатюризации оборудования, способности выполнять измерения в режиме реального времени в небольших лабораториях, считаются хорошей альтернативой дорогостоящим и трудоемким стандартным лабораторным методам: спектроскопии в УФ- и видимой области спектра, газовой и жидкостной хроматографии, а также хемилюминесценции для обнаружения следов ФА.

В вольтамперометрии (ВА) электроды на основе висмута были разработаны как малотоксичные экологически безопасные рабочие электроды для обнаружения ионов тяжелых металлов и электроактивных органических соединений. «Зеленые» электроды на основе висмута обладают подходящими электрохимическими характеристиками, такими как широкая область катодных потенциалов, высокая электрокаталитическая активность, способность к адсорбции органических соединений и малая чувствительность к растворенному кислороду, что делает их достойной альтернативой токсичной ртути и ртутным пленочным электродам. Печатные толстопленочные углеродсодержащие электроды (ТУЭ) на основе углеродных чернил и паст, предварительно модифицированные пленками висмута в потенциостатическом режиме ($\text{Bi}/\text{ТУЭ}$), широко используются в ВА в качестве рабочих благодаря простоте процедуры модифицирования и своим электроаналитическим характеристикам. ТУЭ дешевы и просты в массовом производстве, обеспечивают большую универсальность применяемых процедур модифицирования, харак-

теризуются хорошо воспроизводимой поверхностью, не требуют многоступенчатой механической регенерации поверхности в процессе эксплуатации в отличие от стеклоуглеродных электродов и могут быть использованы при разработке новых методик количественного определения ФА с помощью Vi/ТУЭ.

Сурьма, наряду с висмутом, используется в качестве модификатора углеродсодержащих электродов благодаря низкой токсичности для окружающей среды относительно ртути и своим электрохимическим / электроаналитическим характеристикам. Висмут и сурьма, как и другие модификаторы, вносят вклад в изменение свойств границы раздела между электродом и электролитом, кинетики переноса электронов, площади электроактивной поверхности и улучшение электроаналитических характеристик электрода. Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) и электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) используются для фиксирования этих изменений с помощью хорошо обратимых окислительно-восстановительных пар (ОВП), в основном, таких как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ или $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$.

Висмут и сурьма начинают окисляться при потенциале около $-0,2$ В в растворах с рН 5–6, которые являются рабочими для «классических» ОВП. Указанные ОВП не подходят для исследования электрохимических характеристик «зеленых» электродов на основе висмута или сурьмы, поскольку их окислительно-восстановительные потенциалы попадают в диапазон растворения металлов. По этой причине поиск альтернативных ОВП для контроля эффективности процедуры модифицирования поверхности ТУЭ висмутом или сурьмой весьма актуален на данном этапе развития «зеленого» электроанализа.

Степень разработанности темы исследования

Известно, что ФА находится в водных растворах в основном в гидратированной электрохимически неактивной форме ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$). Электрохимически активная альдегидная форма формальдегида (CH_2O) составляет очень малую долю его аналитической концентрации. В связи с этим часто используемым сигналообразующим процессом является селективное каталитическое превращение ФА с участием материала электродов, изготовленных из благородных металлов или углеродсодержащих материалов, модифицированных высокодисперсными наночастицами указанных металлов с большим количеством активных центров и эффективной площадью поверхности. В этом случае чаще используется электрохимическое окисление ФА для его обнаружения в различных матрицах с помощью методов ВА, циклической или дифференциально-импульсной (ДИ) ВА, а также хроноамперометрии. Общим недостатком всех этих подходов является загрязнение поверхности электродов и, как следствие, ее пассивация некоторыми образующимися промежуточными веществами. Кроме того, к проблемам определения ФА относятся низкая чувствительность, образование оксидных слоев на поверхности металла, что затрудняет интерпретацию вольтамперограмм, сильная зависимость кинетического поведения от состояния поверхности электрода, что может приводить к получению неоднозначных результатов. Важно отметить, что модифицированные электроды обычно довольно сложно приготовить и использовать в рутинном анализе.

Известны косвенные методы количественного определения ФА с использованием висящего ртутно-капельного электрода (ВРКЭ). В этих методах ФА полностью конвертируется в электрохимически активные производные по реакции с аминсоединениями, например, в электроактивный аддукт по реакции с хлоридом триметиламиноацетогидрида (Т-реагент Жирара) в нейтральной среде или с серноокислым гидразином (ГДР) с образованием гидразона формальдегида (ГФА). Последний метод является простым и более быстрым, поскольку он позволяет проводить измерения при комнатной температуре в присутствии растворенного кислорода без предварительной выдержки анализируемых растворов для образования ГФА. Результаты исследования электрохимического

поведения ГФА на модифицированных висмутом ТУЭ позволят создать экологически безопасную («зеленую»), очень простую, недорогую, надежную и быструю вольтамперометрическую методику количественного определения ФА.

Поскольку хорошо обратимые ОВП, такие как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ или $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, в ряде случаев не годятся для оценки электрохимических характеристик электродов на основе висмута в рамках обычно используемых подходов, некоторые авторы предложили оригинальные условия для проведения ЭИС-измерений на электродах, содержащих висмут, в области разряда определяемых ионов или выделения водорода. Для расчета электроактивной площади поверхности таких электродов с помощью уравнения Рэндлса – Шевича было предложено использовать токи необратимого и осложненного адсорбцией процесса электропревращения анализируемого вещества на циклических вольтамперограммах вместо токов хорошо обратимых ОВП. Систематических исследований по оценке электрохимических характеристик электродов на основе сурьмы, в отличие от висмут-модифицированных электродов, не проводилось.

Однако, известно, что монопротонированный 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназина гидрохлорид (нейтральный красный, НК) в водной среде подвергается обратимому процессу окисления-восстановления в катодной области, в которой висмут и сурьма не электроактивны. Имело смысл попробовать НК, как хорошо известный электронный медиатор, успешно применяемый, например, при разработке биосенсоров, в качестве ОВП для оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой.

Целью диссертационной работы является исследование электрохимического поведения гидразона формальдегида на модифицированных висмутом печатных углеродсодержащих электродах для разработки новой вольтамперометрической методики количественного определения ФА в лекарственном препарате и фармацевтическом сырье, сточных, талых, бутилированных водах и оценка возможностей применения нейтрального красного в качестве альтернативной хорошо обратимой окислительно-восстановительной пары для контроля эффективности процессов модифицирования электродов «зелеными» металлами.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить ряд **задач**.

1. Исследовать электрохимическое поведение ФА в форме ГФА на $\text{Vi}/\text{TU}\text{Э}$.
2. Охарактеризовать морфологию поверхности $\text{Vi}/\text{TU}\text{Э}$ в зависимости от времени осаждения пленки висмута, выбрать рабочие условия для получения электроактивной формы ФА и формирования его аналитического сигнала.
3. Разработать методику количественного определения ФА методом вольтамперометрии на $\text{Vi}/\text{TU}\text{Э}$ в лекарственном препарате «Эндофальк®» и техническом уротропине, сточных, талых и бутилированных водах.
4. Охарактеризовать морфологию пленок висмута и сурьмы в зависимости от изменения химических и инструментальных условий предварительного потенциостатического осаждения металлов на поверхность ТУЭ.
5. Изучить электрохимическое поведение НК на ТУЭ до и после их модифицирования висмутом или сурьмой.
6. Оценить электрохимические характеристики немодифицированных ТУЭ и ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой, со значительно отличающейся морфологией поверхности с помощью методов ЦВ и ЭИС, используя НК в качестве ОВП.
7. Сравнить электроаналитические характеристики модифицированных «зелеными» металлами ТУЭ с различной морфологией поверхности по отношению к ФА и ионам $\text{Ni}(\text{II})$ для $\text{Vi}/\text{TU}\text{Э}$ и по отношению к ионам $\text{Ni}(\text{II})$ для $\text{Sb}/\text{TU}\text{Э}$.

Методология и методы диссертационного исследования

Для изготовления ТУЭ использовалась технология трафаретной печати. Для модифицирования поверхности ТУЭ «зелеными» металлами была применена процедура предварительного потенциостатического осаждения покрытия.

Морфологию поверхности модифицированных электродов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Средние размеры частиц металлов и площадь поверхности ТУЭ, покрытой металлами (%), были оценены с использованием программы обработки изображений и анализа на Java (<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>).

Электрохимическая импедансная спектроскопия использована для количественной оценки электронно-транспортных характеристик электродов. Циклическая вольтамперометрия применена для исследования степени обратимости процессов окисления/восстановления электроактивного вещества и расчета электроактивной площади поверхности электродов. При этом в качестве альтернативной хорошо обратимой ОВП использовали нейтральный красный.

Оценка электроаналитических характеристик электродов и анализ реальных образцов выполнены с помощью прямой и инверсионной ДИ ВА.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования электрохимического поведения ФА в виде гидразона формальдегида на $\text{Vi}/\text{ТУЭ}$.

2. Результаты исследования влияния рабочих условий и времени предварительного осаждения пленки висмута на ток восстановления ФА на $\text{Vi}/\text{ТУЭ}$.

3. Электроаналитические характеристики $\text{Vi}/\text{ТУЭ}$ по отношению к ФА и методика его вольтамперометрического определения в лекарственном препарате «Эндофальк®» и техническом уротропине, сточных, талых и бутилированных водах.

4. Результаты сравнительной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой со значительно отличающейся морфологией поверхности с использованием нейтрального красного в качестве окислительно-восстановительных пары.

5. Корреляция между морфологическими, электрохимическими и электроаналитическими характеристиками ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой.

Научная новизна результатов исследования

Изучено электрохимическое поведение формальдегида в форме его электроактивного гидразона на поверхности $\text{Vi}/\text{ТУЭ}$. Показано, что процесс электрохимического восстановления гидразона формальдегида необратим и контролируется преимущественно диффузией.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что нейтральный красный в протонированной форме подвергается квазиобратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным превращениям на поверхности ТУЭ до и после его модифицирования «зелеными» металлами. Показано, что процесс электрохимического превращения нейтрального красного на не модифицированных ТУЭ контролируется диффузией, в то время как для ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой, диффузионный процесс сопровождается адсорбцией.

Нейтральный красный впервые использован в качестве альтернативной окислительно-восстановительной пары для сравнительной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой при различных потенциостатических условиях предварительного осаждения металлов. Показано, что данные электрохимической импедансной спектроскопии, полученные с использованием нейтрального красного в качестве окислительно-восстановительной пары, позволяют оценить степень

покрытия углеродсодержащей подложки металлическими пленками, что подтверждается микрофотографиями поверхностей Bi/TUЭ и Sb/TUЭ с различной морфологией. Установлена значимая корреляция степени покрытия подложки «зелеными» металлами и дисперсности их частиц с фактором шероховатости поверхности модифицированных электродов и чувствительностью Bi/TUЭ и Sb/TUЭ к ионам Ni (II) и ФА как модельным анализам.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследована возможность превращений электрохимически активного производного формальдегида на поверхности висмута. Количественно охарактеризована связь между морфологией модификатора и током восстановления ГФА.

Доказана возможность использования НК в качестве квазиобратимой ОВП для количественной оценки электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой, вместо «классических» ОВП в том случае, когда их окислительно-восстановительные потенциалы попадают в область растворения этих металлов.

Практическая значимость разработанного подхода по использованию НК в качестве альтернативной ОВП заключается в возможности простого и быстрого мониторинга эффективности процесса модифицирования при создании новых сенсоров на основе «зеленых» металлов.

Разработана методика вольтамперометрического определения следов ФА на Bi/TUЭ в достаточно широком линейном диапазоне ($0,33\text{--}167$ мкмоль/ дм^3) с пределом количественного определения (ПКО) $0,33$ мкмоль/ дм^3 и самым низким ($0,07$ мкмоль/ дм^3) пределом обнаружения (ПО) по сравнению с данными, представленными в литературе для прямого электрокатализа на твердых электродах и косвенных методов на стационарных ртутных электродах. Bi/TUЭ отличается от подавляющего большинства известных подходов чрезвычайной простотой процедуры модифицирования, демонстрируя высокие электроаналитические характеристики. Разработанная вольтамперометрическая методика предлагает экологически безопасный, недорогой, очень простой и быстрый способ определения ФА в лекарственном препарате, фармацевтическом сырье и объектах окружающей среды с удовлетворительными показателями правильности и прецизионности. Методика электрохимического анализа лекарственных препаратов на содержание формальдегида внедрена и используется в учебном процессе при подготовке фармацевтических кадров на кафедре Фармации ФГБОУ ВО Уральского государственного медицинского университета Минздрава России в рамках дисциплин «Аналитическая химия», «Общая и неорганическая химия».

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием в работе современных физико-химических и аналитических методов исследования, соответствием между результатами, полученными разными методами на высокотехнологичном оборудовании от известных мировых производителей, публикацией основных экспериментальных данных в высоко рейтинговых профильных журналах, хорошим совпадением результатов определения формальдегида в реальных пробах предлагаемым методом и независимым аттестованным методом. Массовая концентрация формальдегида в анализируемых образцах характеризуется хорошей воспроизводимостью в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены на научных конференциях: IV съезде аналитиков России (Москва, 2022), XXXIV Российской молодежной

научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа (Екатеринбург, УрФУ, 2024).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 6 научных работах, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, и проиндексированных в международных базах Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в выполнении исследований и общей постановке задач, в проведении анализа и статистической обработке полученных результатов; в написании статей и докладов, апробации и внедрении результатов исследования в разработку вольтамперометрических методик определения формальдегида в лекарственном препарате «Эндофальк®» и техническом уротропине, сточных, талых и бутилированных водах.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 147 печатных страницах и содержит 42 рисунков и 19 таблиц. Список литературы включает 245 наименований работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыты актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** рассмотрены физико-химические свойства, токсичность и механизм действия ФА, источники его поступления в окружающую среду, товары медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Проведено сравнение существующих методов количественного определения ФА, в том числе электрохимических с описанием принципов работы предлагаемых сенсоров. Рассмотрено влияние условий электролитического осаждения «зеленых» металлов (висмута и сурьмы) на морфологию поверхности углеродсодержащих электродов и существующие способы оценки их электрохимических характеристик. Описаны свойства НК как возможной альтернативы «классическим» ОВП для количественной оценки электрохимических характеристик модифицированных «зелеными» металлами электродов. На основе анализа литературных данных сформулированы задачи исследования, которые решены в работе.

Во **второй главе** представлены сведения о реактивах, материалах, методологической и инструментальной базе диссертационного исследования.

Третья глава посвящена изучению электрохимических свойств производного ФА – ГФА, образующегося в растворе при взаимодействии с ГДР, выбору рабочих условий формирования аналитического сигнала ФА и разработке вольтамперометрической методики определения ФА в водах, фармацевтическом сырье и лекарственном препарате с использованием Vi/TUЭ . Висмут на поверхность ТУЭ осаждали предварительно из $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ацетатного буферного раствора (АБР) при $\text{pH } 4,5$, содержащего 100 мг/дм^3 ионов Vi (III) , при потенциале электролиза ($E_{\text{эл}}$) $-1,0 \text{ В}$ и времени осаждения ($t_{\text{эл}}$) $3-20$ мин при перемешивании раствора. При потенциалах более отрицательных, чем $-1,2 \text{ В}$, выделение водорода происходит легче, чем восстановление ионов висмута, и количество осажденного висмута существенно снижается. В качестве проводящей подложки использовали ТУЭ на основе углеродсодержащей пасты DuPont 7102 (США).

Степень обратимости процесса электропревращений ГФА на поверхности Vi/TUЭ

оценивали методом ЦВ в фосфатном буферном растворе (ФБР) в присутствии ГДР. Отсутствие на циклических вольтамперограммах (ЦВА) анодного пика (рисунок 1, А) означает, что процесс электрохимического восстановления ГФА является необратимым, как и в случае ВРКЭ. Можно предположить, что H_2O_2 , образующаяся на электроде из растворенного кислорода, окисляет продукт электровосстановления ГФА до исходного состояния, не влияя на электродный процесс восстановления ГФА. Влияние скорости сканирования потенциала (ν) на электрохимическое восстановление $0,033 \text{ ммоль/дм}^3$ ГФА на Ви/ТУЭ исследовали в диапазоне $0,02\text{--}0,50 \text{ В/с}$ (рисунок 1, Б). Ток пика линейно коррелирует (коэффициент корреляции (R^2) = $0,998$) с квадратным корнем из ν следующим образом: $I_p \text{ (мкА)} = 21,77 \nu^{1/2} \text{ (В/с)}^{1/2} - 0,60 \text{ мкА}$. График зависимости логарифма тока пика от логарифма ν является линейным ($R^2 = 0,998$) с тангенсом угла наклона (Наклон) $0,52$ (рисунок 1, В). Эти данные означают, что процесс электрохимического восстановления ГФА в основном контролируется диффузией.

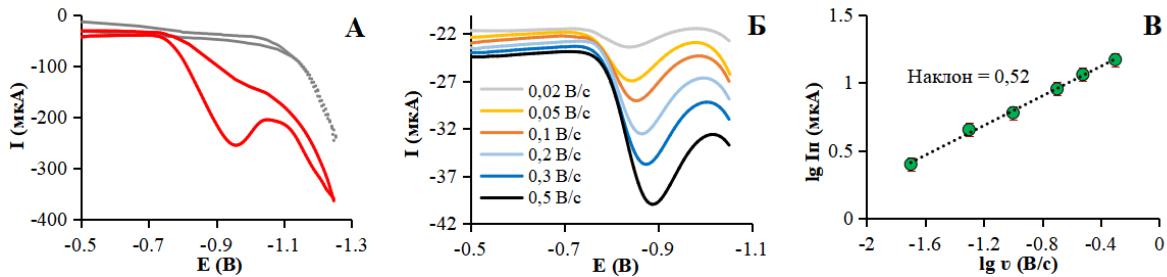


Рисунок 1 – Циклические (А) и – линейные вольтамперограммы (Б), зарегистрированные на Ви/ТУЭ в $0,04 \text{ моль/дм}^3$ ФБР + $0,09 \text{ моль/дм}^3$ ГДР ($\text{pH } 5,2 \pm 0,1$): без добавления (пунктирная линия) и после добавления $1 \text{ ммоль/дм}^3/30 \text{ мг/дм}^3$ ФА (красная линия) (А) и после добавления $0,033 \text{ ммоль/дм}^3/1 \text{ мг/дм}^3$ ФА (Б) при $\nu = 0,1$ (А) и $0,02\text{--}0,5 \text{ В/с}$ (Б); логарифмическая зависимость тока пика ($\lg I_p$) от скорости развертки потенциала ($\lg \nu$) (В). $t_{\text{эл}} = 8 \text{ мин}$

Концентрация ГДР как реагента в химической реакции образования ГФА существенно влияет на ток восстановления ФА (рисунок 2, А). Избыток ГДР смещает равновесие в сторону образования электрохимически активного гидразона, что увеличивает выход продукта реакции. Концентрация ГДР в диапазоне от $0,09$ до $0,15 \text{ моль/дм}^3$ достаточна для превращения основной части ФА в ГФА.

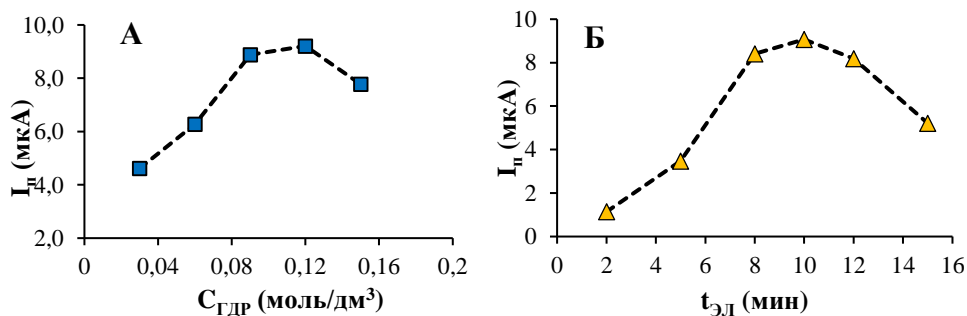


Рисунок 2 – Влияние концентрации ГДР (А) и $t_{\text{эл}}$ при осаждении пленки висмута на поверхность ТУЭ (Б) на ток восстановления ФА, зарегистрированный на ДИ вольтамперограммах при $\nu = 0,02 \text{ В/с}$ и амплитуде импульса 50 мВ в $0,04 \text{ моль/дм}^3$ ФБР + $0,03\text{--}0,15$ (А) и $0,09 \text{ ммоль/дм}^3$ ГДР (Б) ($\text{pH } 5,2 \pm 0,1$) + $0,6 \text{ мг/дм}^3$ ФА. Условия электролиза: $0,1 \text{ моль/дм}^3$ АБР ($\text{pH } 4,5$) + 100 мг/дм^3 Ви (III) при $E_{\text{эл}} = -1,0 \text{ В}$. $t_{\text{эл}} = 8 \text{ мин}$ (А)

Время осаждения пленки висмута на поверхность ТУЭ существенно влияет на величину тока восстановления ФА, который стабилизируется при электролизе раствора ионов висмута в течение $8\text{--}12 \text{ мин}$ (рисунок 2, Б). Уменьшение тока восстановления ФА

при более коротких временах осаждения висмута может быть связано с низкой степенью покрытия поверхности ТУЭ металлом. Дальнейшее увеличение времени осаждения модификатора снижает чувствительность индикаторного электрода к ФА из-за механических повреждений и ухудшения сцепления толстых металлических пленок с его поверхностью. Эти предположения по влиянию времени осаждения на морфологию и структуру пленок висмута были проверены с помощью метода СЭМ.

Микрофотографии поверхности Вi/ТУЭ показывают, что морфология и структура пленок висмута изменяются в зависимости от времени осаждения (рисунок 3).

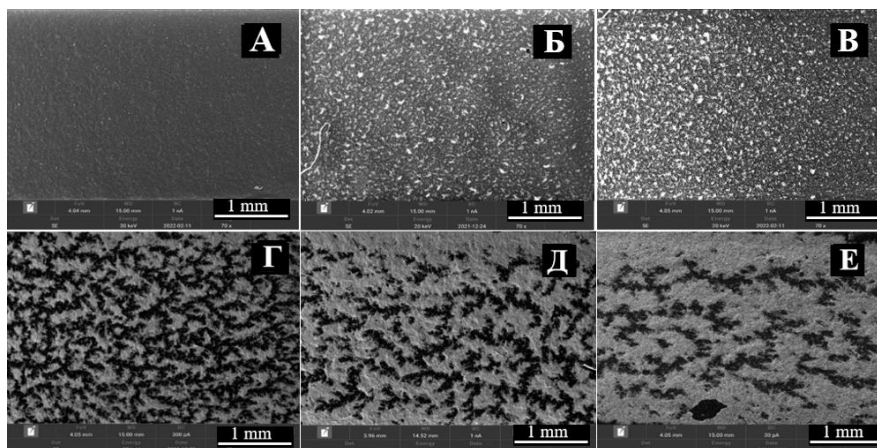


Рисунок 3 – СЭМ-изображения поверхности ТУЭ до (А) и после осаждения пленки висмута (Б–Е) из 0,1 моль/дм³ АБР (рН 4,5) + 100 мг/дм³ Вi (III) при $E_{эл} -1,0$ В и $t_{эл}$: 3 (Б), 5 (В), 10 (Г), 15 (Д) и 20 мин (Е)

Размеры частиц висмута на поверхности ТУЭ и степень покрытия Вi/ТУЭ металлом оценивали с помощью программы Image Processing and Analysis in Java (<https://imagej.nih.gov/ij/download.html>). Пленка висмута, сформированная при времени осаждения 3 и 5 мин, состоит из достаточно равномерно рассеянных по поверхности и прочно закрепленных частиц висмута со средним размером 111 ± 9 мкм (рисунок 3, Б) и 140 ± 11 мкм (рисунок 3, В) в длину. Между этими кристаллитами видна непокрытая поверхность ТУЭ. Осадок висмута, образовавшийся при времени осаждения 10 мин, состоит из множества равномерно распределенных по поверхности ТУЭ кристаллов дендритной структуры, в результате чего формируется плоский непористый слой со средним размером частиц 382 ± 25 мкм в длину (рисунок 3, Г), который не полностью покрывает поверхность ТУЭ. Увеличение времени осаждения висмута до 15 мин приводит к латеральному росту пленки металла и образованию сравнительно крупных, широких и достаточно равномерно распределенных дендритов висмута со средним размером частиц 796 ± 62 мкм (рисунок 3, Д). Данные, полученные с помощью СЭМ, подтверждают известный факт преобладания латерального роста пленки висмута с кристаллической дендритной структурой, полученной в ацетатном буфере. Осадки висмута, полученные при времени осаждения 20 мин, имеют неправильную форму и фрагменты разного размера. Поверхность электрода преимущественно покрыта широкими и длинными кристаллами со средним размером отдельных частиц около 1000–1500 мкм (рисунок 3, Е). Некоторые частицы висмута связаны между собой. Полученное покрытие менее компактно и однородно по структуре, имеет трещины и обладает плохой адгезией к поверхности ТУЭ. При времени осаждения 3, 5, 10, 15 и 20 мин степень покрытия поверхности ТУЭ висмутом составляет 22, 31, 49, 66 и 85 % соответственно. Максимальные по величине токи восстановления ФА получены при покрытии, сформированном при 8–12 мин осаждения висмута на поверхность ТУЭ (рисунок 2, Б), благодаря увеличению степени покрытия

поверхности металлом и относительно упорядоченной однородной структуре пленки (рисунок 3, Г). Для аналитических целей пленку висмута осаждали в течение 10 мин.

Влияние кислотности ФБР с добавлением ГДР на ток и потенциал восстановления ФА изучали в диапазоне pH 4,58–5,75 (рисунок 4). Величина тока восстановления ФА зависит от кислотности раствора и достигает оптимальных значений при $\text{pH } 5,2 \pm 0,1$ (рисунок 4, А). Как видно из рисунка 4, Б, с увеличением pH раствора максимум пика восстановления ФА смещается в сторону отрицательных значений потенциала. Полученные результаты свидетельствуют об участии ионов водорода в процессе электровосстановления ГФА на поверхности ТУЭ, модифицированного висмутом.

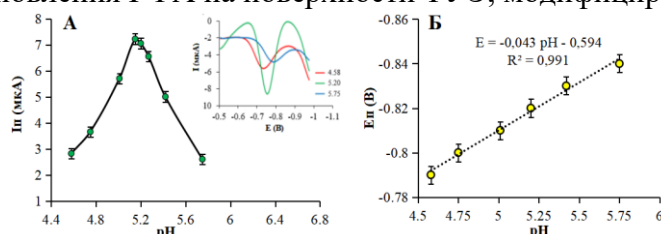


Рисунок 4 – Зависимость тока (А) и потенциала пика восстановления ФА (Б) от pH. Вставка – ДИ вольтамперограммы ФА, зарегистрированные при различных значениях pH. $t_{\text{эл}} = 8$ мин. Остальные условия как на рисунке 2, Б

Сравнение различных методов вольтамперометрии (линейной, дифференциально-импульсной и квадратно-волновой) позволило сделать вывод о том, что ДИ ВА является оптимальной для количественного анализа. Ток восстановления ФА в этом режиме существенно зависит от амплитуды импульса и скорости сканирования потенциала. Ток восстановления ФА практически не зависит от времени накопления

в диапазоне от 1 до 40 с в области потенциалов от $-0,5$ до $-0,6$ В, где не происходят такие окислительно-восстановительные процессы, как растворение висмута и восстановление ФА. Это позволяет исключить стадию предварительного накопления аналита и использовать для его обнаружения прямую ДИ ВА. Рабочие условия регистрации ДИ вольтамперограмм ФА приведены в таблице 1. Дальнейшие исследования по оценке электроаналитических характеристик Vi/ТУЭ по отношению к ФА проводили на основе выбранных рабочих условий для регистрации его АС.

Таблица 1 – Рабочие условия регистрации ДИ вольтамперограмм ФА на Vi/ТУЭ

Параметр	Условия
Осаждение пленки висмута на поверхность ТУЭ	0,1 моль/дм ³ АБР (pH 4,5) + 100 мг/дм ³ Vi (III) при $E_{\text{эл}} = -1,0$ В и $t_{\text{эл}} = 10$ мин
Фоновый электролит	0,04 моль/дм ³ ФБР + 0,09 – 0,15 моль/дм ³ ГДР (pH $5,2 \pm 0,1$)
Вольтамперометрический метод	прямая катодная ДИ ВА
Диапазон развертки	$(-0,5) - (-1,05)$ В
Амплитуда импульса	0,05 В
Скорость сканирования потенциала	0,02 В/с

Дифференциально-импульсные вольтамперограммы для различных концентраций ФА в 0,04 моль/дм³ ФБР + 0,09 моль/дм³ ГДР (pH $5,2 \pm 0,1$), зарегистрированные в оптимальных условиях эксперимента, представлены на рисунках 5, А и Б. Высота пика восстановления ФА линейно возрастает с увеличением концентрации в диапазоне 0,01–1,0 мг/дм³ (рисунок 5, В), а площадь пика – в более широком диапазоне 0,01–5,0 мг/дм³ (рисунок 5, Г). Коэффициент корреляции в последнем случае ближе к 1. Предпочтительно использовать площадь пика как аналитический сигнал (АС) для определения ФА.

Предел обнаружения, рассчитанный по уравнению регрессии Q (мкКл) = $(1,3224 \pm 0,0114) C$ (мг/дм³) – $(0,0047 \pm 0,0007)$ (мкКл) ($R^2 = 0,9979$) для градуировочного графика (Г) в диапазоне 0,01–0,10 мг/дм³ (рисунок 5, вставка Г) составляет 0,002 мг/дм³

(0,07 мкмоль/дм³) ФА, а предел количественного определения ФА – 0,01 мг/дм³ (0,33 мкмоль/дм³). Для расчета ПО использовали формулу $3\sigma/k$, где σ – стандартное отклонение свободного члена линейной зависимости; k – коэффициент чувствительности, тангенс угла наклона ГГ. Рассчитанный ПО ниже приведенных в литературе значений для прямого электрокатализа на твердых электродах и косвенных методов на ВРКЭ.

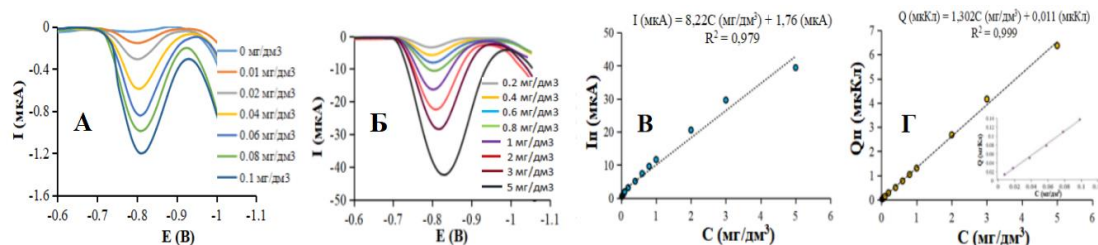


Рисунок 5 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные при скорости сканирования 0,02 В/с и амплитуде импульса 50 мВ на Vi/ТУЭ в 0,04 моль/дм³ ФБР + 0,09 моль/дм³ ГДР (рН 5,2 ± 0,1) для – 0,0–0,1 (А) и 0,2–5,0 мг/дм³ ФА (Б) и зависимости высоты (В) и площади пика восстановления ФА (Г) от его концентрации в растворе. Вставка Г: зависимость АС ФА от его концентрации в растворе в диапазоне 0,01–0,1 мг/дм³. $t_{пл} = 10$ мин

Десять последовательных измерений АС были выполнены с использованием одного и того же Vi/ТУЭ в растворах с концентрацией ФА, равной 0,02 мг/дм³. Среднюю величину АС ФА (мкКл) можно представить, как $0,0242 \pm 0,0007$ с относительным стандартным отклонением (RSD) = 4,1 %. Это указывает на хорошую повторяемость АС ФА на Vi/ТУЭ для следовых уровней концентраций. Значения показателя правильности (ПП) ($n = 5$, $P = 0,95$) были получены в диапазоне $104,1 \pm 4,3$ % для 0,02 мг/дм³ ФА (RSD = 3,6 %), $99,3 \pm 2,8$ % для 0,2 мг/дм³ (RSD = 3,6 %), $99,5 \pm 1,8$ % для 1,0 мг/дм³ ФА (RSD = 1,7 %), что обеспечивает приемлемую правильность результатов анализа при определении ФА. Для проверки стабильности работы Vi/ТУЭ десять последовательных ГГ в диапазоне 0,2–1,0 мг/дм³ ФА (по 15 откликов на каждый) были зарегистрированы на одном и том же электроде в оптимальных условиях. RSD для чувствительности Vi/ТУЭ к ФА (мкКл·дм³/мг) составляет всего 2,7 %. Такой продолжительности стабильной работы вполне достаточно для простого в изготовлении, дешевого и практически одноразового электрода. Аналогичные ГГ для 10 различных электродов с результатом RSD = 6,2 % для чувствительности Vi/ТУЭ к ФА подтвердили хорошую повторяемость процедуры модифицирования ТУЭ и формирования АС ФА.

Поскольку косвенные методы определения ФА основаны на присоединении к поляризованной карбонильной группе нуклеофильных реагентов (реактива Жерара и сульфата гидразина) ожидается, что и другие алифатические альдегиды с низкой молекулярной массой, в особенности ацетальдегид (АА), могут аналогично ФА реагировать с аминосоединениями.

Таблица 2 – Влияние ацетальдегида на АС ФА. Условия измерений как на рис.5

C_{AA} , мкмоль/дм ³	$C_{AA}/C_{ФА}$	АС для 6,7 мкмоль/дм ³ ФА, мкКл*	ΔQ , %**	AC_{AA} , мкКл*
0	–	0,220	–	–
20,4	3:1	0,219	0	–
27,2	4:1	0,153	30	–
34	5:1	0,099	55	0,025
68	10:1	0,071	68	0,105
136	20:1	0,021	90	0,362

Примечание – *Среднее значение по 3 измерениям; ** ΔQ , % – уменьшение АС ФА

Установлено, что 3х-кратный избыток ацетальдегида не мешают определению ФА (таблица 2). Это указывает на приемлемую селективность Vi/ТУЭ по отношению к другим альдегидам.

Для оценки эффективности разработанной методики определения ФА с использованием Vi/ТУЭ на реальных пробах методом стандартных добавок были проанализированы после фильтрации сточная вода и талая вода из снега, отобранного в промышленной зоне города, бутилированная вода, а также широко используемый лекарственный препарат (ЛП) «Эндофальк®» и образцы уротропина технического марок С и СТ от АО «Метафракс Кемикалс», служащего сырьем для производства фармацевтической субстанции «Уротропин». Для предотвращения мешающего влияния действующего вещества ЛП «Эндофальк®» (фармацевтической субстанции «Макрогол 3350»), поверхность ТУЭ покрывали нафионом перед осаждением пленки висмута. Достоверность полученных результатов оценивали методом «введено-найденно» для проб воды и путем сравнения с результатами актуальных фармакопейных методов для ЛП «Эндофальк®» и образцов технического уротропина. На ДИ вольтамперограммах образцов регистрировались четко выраженные токи восстановления ФА (рисунок 6, вставки). Площадь пиков линейно увеличивалась от добавок рабочих растворов ФА (рисунок 6). Результаты определения ФА в водах приведены в таблице 3. RSD результатов определений следов ФА в водах не превышает 6 %, а ПП находится в пределах 94–104 %, что указывает на удовлетворительную внутрилабораторную прецизионность и правильность разработанной методики анализа.

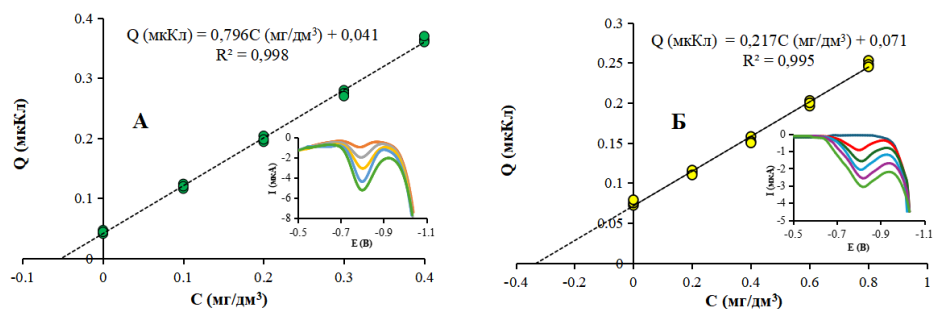


Рисунок 6 – Градуировочные графики для сточной воды и добавок 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 мг/дм³ ФА (А) (вставка: соответствующие ДИ вольтамперограммы); раствора ФП "Эндофальк®" и добавок 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мг/дм³ ФА (Б) (вставка: ДИ вольтамперограммы фона (синяя линия), добавок раствора ФП «Эндофальк®» (красная линия) и добавок ФА), зарегистрированные на Vi/ТУЭ (А) и Vi/ТУЭ, покрытом нафионом (Б) в 0,04 моль/дм³ ФБР + 0,09 (А) и 0,15 моль/дм³ ГДР (Б) (рН 5,2 ± 0,1). Остальные условия как на рисунке 5

Таблица 3 – Результаты определения ФА в пробах воды (n = 3, P = 0,95)

Образцы вод	Введено ФА, мкг/дм ³	Найдено ФА		
		С ± ΔС, мкг/дм ³	RSD, %	ПП, %
Сточная	–	132 ± 5	1.6	97
	100	229 ± 14	2.4	
Талая	–	94 ± 12	5.4	94
	50	141 ± 10	2.9	
Бутилированная	–	41 ± 6	6.0	104
	50	93 ± 8	3.5	

В таблице 4 приведено сравнение результатов определения ФА в ЛП и техническом уротропине, полученных разработанным методом и методом спектрофотометрии (СФМ), рекомендованным в ФС 2.1.0127.18 для определения ФА в фармацевтической

субстанции «Макрогол 3350», и полуколичественным методом визуальной оценки содержания ФА в фармацевтической субстанции «Уротропин (ФС 2.1.0131.18). Обнаруженное содержание ФА в ЛП близко к допустимому содержанию 0,003 %, установленному для субстанции «Макрогол 3350». Сравнение результатов, полученных обоими методами для ЛП с использованием статистических F- и t-критериев, показало, что расчетные значения F и t не превышают табличных (теоретических) значений. Это подтверждает отсутствие каких-либо существенных различий между результатами и точностью обоих методов. При этом проведение количественного анализа по разработанному методу в отличие от СФ, не зависит от цвета раствора, не требует охлаждения и выдерживания испытуемого раствора в течение 15 мин на ледяной бане для развития окраски, а также применения дорогих и агрессивных реагентов. В случае уротропина результаты обоих методов так же хорошо согласуются между собой и попадают в интервал допустимых производителем содержаний ФА в товарном продукте (0,02–0,2 %).

Таблица 4 – Определение ФА в ЛП и техническом уротропине (n = 6, P = 0,95)

Образец	Найдено ФА			
	ДИ ВА		СФМ (ФС 2.1.0127.18)	
ЛП «Эндофальк®»	C, %	RSD, %	C, %	RSD, %
	0,0032 ± 0,0003	8,4	0,0031 ± 0,0003	10,8
	t-критерий		$t_{экс} = 0,85; t_{табл} = 2,26 (f = 10)$	
	F-критерий		$F_{экс} = 0,63; F_{табл} = 4,28 (f_1 = f_2 = 6)$	
Уротропин технический	ДИ ВА		Визуальный метод (ФС 2.1.0131.18)	
	C, %	RSD, %	≈ C, %	
марка С	0,048 ± 0,002	4,8	0,05	
марка СТ	0,051 ± 0,002	4,2	0,05	

Четвертая глава включает результаты исследования ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами, физико-химическими методами. Электроосаждение висмута или сурьмы на различные подложки стало наиболее распространенным методом модифицирования благодаря простой процедуре подготовки электродов и их электроаналитическим характеристикам. Морфология поверхности ТУЭ, покрытых висмутом или сурьмой, зависит от изменения химических и аппаратурных условий процедуры осаждения металлов. На основе литературных данных были выбраны условия осаждения металлов (таблица 5), позволяющие получать пленки с существенно различающейся морфологией.

Таблица 5 – Условия потенциостатического предварительного осаждения пленок Вi и Sb

Электрод	Раствор для осаждения пленок металлов	Условия осаждения	
		E _{эл} , В	t _{эл} , с
Вi/ТУЭ-1	0,1 моль/дм ³ АБР (рН 4,5) + 50 мг/дм ³ NaBr + + 50 мг/дм ³ Вi (III)	-0,3	60
Вi/ТУЭ-2	0,1 моль/дм ³ АБР (рН 4,5) + 100 мг/дм ³ Вi (III)	-1,0	600
Вi/ТУЭ-3	0,1 моль/дм ³ АБР (рН 4,5) + 200 мг/дм ³ Вi (III) + + 1 ммоль/дм ³ ЭДТА	-0,9	600
Вi/ТУЭ-4	1 моль/дм ³ HCl + 0,5 моль/дм ³ NaBr + + 4 г/дм ³ Вi (III), без перемешивания	-0,28	20
Sb/ТУЭ-1	0,01 моль/дм ³ HCl + 50 мг/дм ³ Sb (III)	-0,5	300
Sb/ТУЭ-2	0,5 моль/дм ³ HCl + 100 мг/дм ³ Sb (III)	-1,2	50
Sb/ТУЭ-3	0,01 моль/дм ³ HCl + 10 мг/дм ³ Sb (III)	-1,0	120

Морфологию поверхностей Bi/TUЭ и Sb/TUЭ оценивали методом СЭМ. На рисунках 7 и 8 представлены типичные микрофотографии, показывающие, как различные условия осаждения металлов в потенциостатическом режиме влияют на морфологию пленок. Пленка на Bi/TUЭ-1 (рисунок 7, Б) характеризуется образованием недостаточного количества хаотически распределенных частиц висмута со средним размером 10 ± 2 мкм и покрытием поверхности около 10 %. В этом случае частицы металла легко различимы в масштабе 50 мкм. Поверхность подложки почти полностью обнажена. В основном это связано со сниженной концентрацией ионов висмута в электролизере в сочетании с низким потенциалом электролиза (таблица 5).

На электронной микрофотографии Bi/TUЭ-2 (рисунок 7, В) видно образование равномерно распределенных кристаллов висмута дендритной морфологии со средним размером частиц 374 ± 38 мкм в длину, покрывающих около 49 % поверхности ТУЭ. Для Bi/TUЭ-3 (рисунок 7, Г) большая часть поверхности подложки покрыта относительно крупными и равномерно распределенными чешуйчатыми дендритными структурами висмута со средним размером частиц 1000 ± 192 мкм, частично связанных друг с другом.

Комплексообразующий лиганд ЭДТА, добавленный в раствор для нанесения покрытия, сыграл ключевую роль в процессе латерального роста частиц висмута, что привело к увеличению степени покрытия поверхности металлом до 73 %. В обоих случаях (рисунок 7, В и Г) преобладает латеральный рост пленок металла с кристаллическими дендритами, что характерно для пленок висмута, осаждаемых из ацетатного буфера. С другой стороны, пленка висмута на поверхности Bi/TUЭ-4 (рисунок 7, Д) состоит из многочисленных мелких и равномерно распределенных кристаллов висмута со средним размером частиц 95 ± 20 мкм, покрывающих поверхность примерно на 52 %. Уменьшение среднего размера частиц обусловлено преобладанием вертикального роста зерен. Этот факт согласуется с известными данными, подтверждающими значительный вклад бромид-ионов в рост зерен висмута перпендикулярно поверхности подложки.

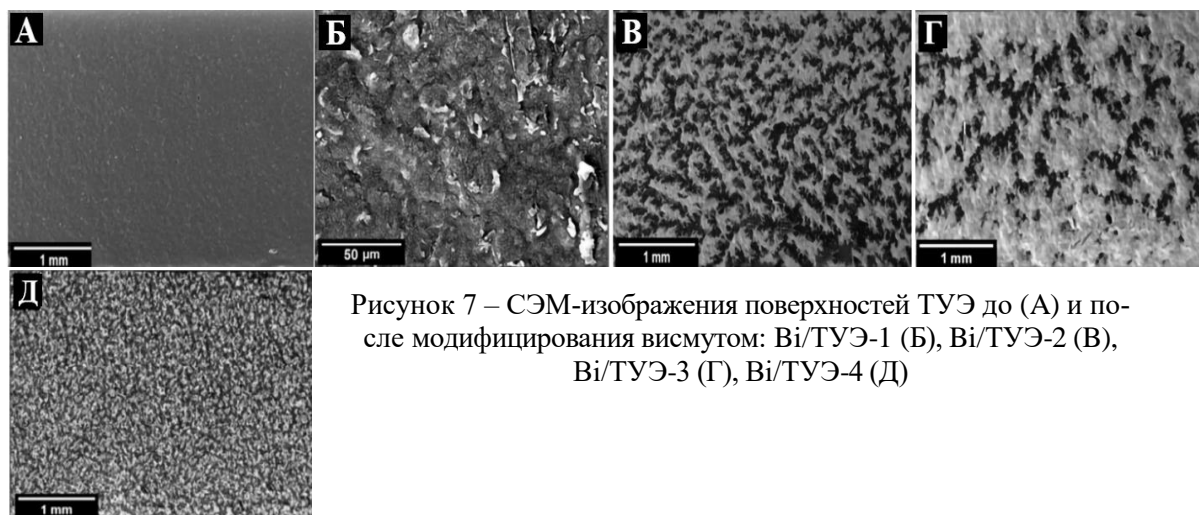


Рисунок 7 – СЭМ-изображения поверхностей ТУЭ до (А) и после модифицирования висмутом: Bi/TUЭ-1 (Б), Bi/TUЭ-2 (В), Bi/TUЭ-3 (Г), Bi/TUЭ-4 (Д)

Изображение (рисунок 8, А), полученное методом СЭМ, демонстрирует шероховатую поверхность ТУЭ, преимущественно состоящую из неоднородной углеродсодержащей подложки. Острые края частиц графита выглядят светлее, очевидно из-за эмитированного из них большего количества вторичных электронов, которое зависит от угла наклона поверхности. На поверхности Sb/TUЭ-1 (рисунок 8, Б) наблюдается образование преимущественно мельчайших частиц Sb со средним размером $0,6 \pm 0,1$ мкм, достаточно равномерно распределенных. В основном зародышеобразование сурьмы происходит на

возвышенных участках шероховатой поверхности электрода, скорее всего, из-за их относительно высокого электрического поля по сравнению с гладкими участками. Кроме того, формируется относительно небольшое количество более крупных частиц сурьмы неправильной формы со средним размером 4 ± 1 мкм. Общая поверхность ТУЭ, покрытая сурьмой, составила 12 %. Микрофотография Sb/ТУЭ-2 (рисунок 8, В) показала образование равномерно распределенных по поверхности мелких частиц металла со средним размером $1,0 \pm 0,3$ мкм, которые покрывают около 4 % поверхности подложки. Что касается Sb/ТУЭ-3 (рисунок 8, Г), то из-за небольшого количества ионов сурьмы (III) в растворе для осаждения пленки металла (таблица 5) достаточно сложно различить и оценить размер частиц сурьмы на электронной микрофотографии.

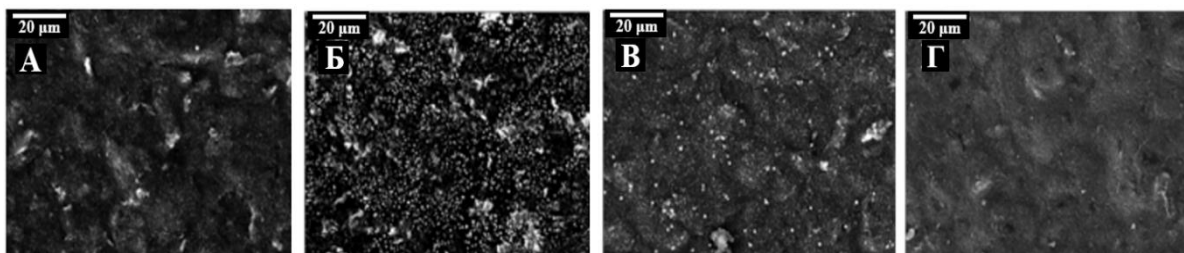


Рисунок 8 – СЭМ-изображения поверхностей ТУЭ до (А) и после модифицирования сурьмой: Sb/ТУЭ-1 (Б), Sb/ТУЭ-2 (В), Sb/ТУЭ-3 (Г)

Известно, что монопротонированный нейтральный красный (НК, NRH^+) с $pK_a = 6,81$ в водной среде в диапазоне рН 1,0–9,2 подвергается восстановлению на стеклоуглеродном электроде в две стадии, каждая из которых включает перенос одного электрона с одним протоном. 1-я стадия ($\text{NRH} \leftrightarrow \text{NRH}^\bullet$) представляет собой обратимый процесс. Нейтральный радикал, образовавшийся на 1-й стадии, может быть далее необратимо восстановлен при $pH < pK_a$ с возможностью дальнейшего протонирования: $\text{NRH}^\bullet + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{NRH}_2$. Как видно из рисунка 9, А, НК ведет себя аналогичным образом на ТУЭ (А), Вi/ТУЭ (Б) и Sb/ТУЭ (В).

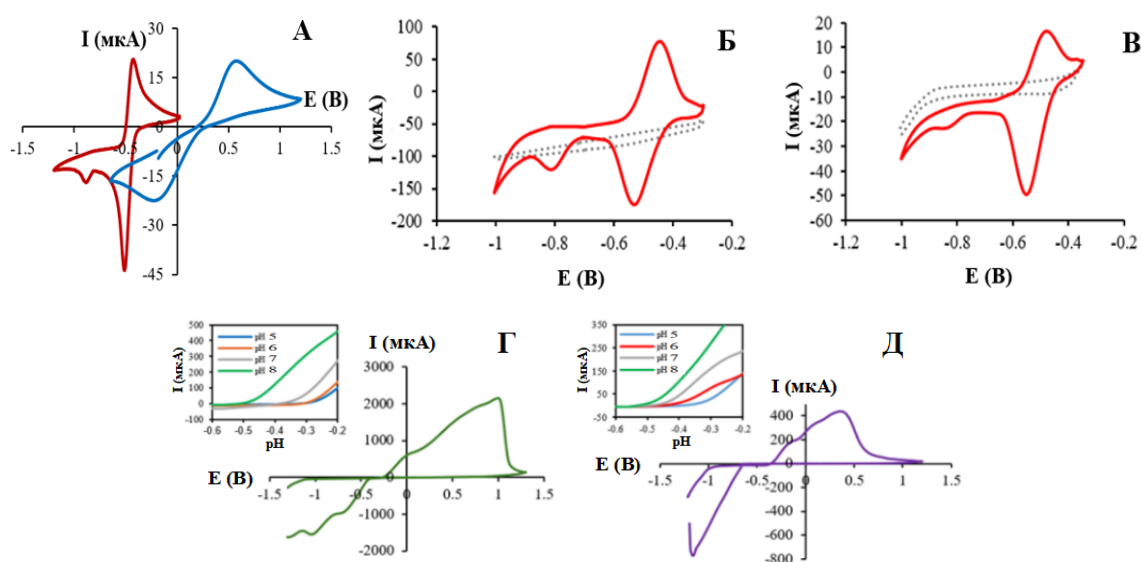


Рисунок 9 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в $0,05 \text{ моль/дм}^3$ ФБР + $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaNO_3 ($pH 5,0 \pm 0,5$), $v = 0,1 \text{ В/с}$ на: ТУЭ после добавления 2 ммоль/дм^3 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (синяя линия) или 2 ммоль/дм^3 НК (красная линия) (А); Вi/ТУЭ-2 (Б) и Sb/ТУЭ-1 (В) без (пунктирная линия) и с добавкой $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$ НК (красная линия); Вi/ТУЭ-2 (Г) и Sb/ТУЭ-1 (Д) (вставки Г и Д: влияние рН раствора на начало процесса растворения металлов)

Два одноэлектронных пика восстановления НК были зарегистрированы при $-0,51$ В и $-0,88$ В на ТУЭ (рисунок 9, А), при $-0,53$ В и $-0,81$ В на Vi/ТУЭ-2 (рисунок 9, Б) и при $-0,53$ В и $-0,82$ В на Sb/ТУЭ-1 (рисунок 9, В). На ЦВА (рисунок 9, Г и Д) регистрируются пики окисления, соответствующие растворению ранее осажденных металлов в диапазоне потенциалов от $-0,3$ В до $+1,2$ В и от $-0,4$ В до $+1,2$ В для Vi/ТУЭ-2 и Sb/ТУЭ-1 соответственно. Как показано на рисунке 9, А, ОВП $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ проявляет активность в области положительных потенциалов, где токи ее электропревращений маскируются токами окисления обоих металлов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что пару $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ неудобно использовать в качестве ОВП для характеристики ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой. В то же время НК в протонированной форме претерпевает окислительно-восстановительные превращения в области отрицательных потенциалов, в которой висмут и сурьма не являются электроактивными (рисунок 9). Влияние pH раствора на начало процесса растворения пленок висмута и сурьмы с поверхности электродов в диапазоне потенциалов от $-0,6$ до $-0,2$ В показано на рисунке 9, Г и Д (вставка). Как видно из рисунка, повышение pH раствора электролита приводит к смещению потенциалов начала растворения висмута и сурьмы с поверхности электродов в сторону более отрицательных значений за счет гидролиза ионов Vi (III) и Sb (III), что облегчает процесс окисления металлов. Поэтому оптимальное значение pH для исследуемых растворов НК было выбрано равным $5,0 \pm 0,5$.

Для оценки условий массопереноса НК на ТУЭ, Vi/ТУЭ и Sb/ТУЭ было исследовано влияние v на катодные токи $0,05$ ммоль/дм³ НК на исследуемых электродах методом ЦВ в диапазоне $v = 0,02$ – $0,50$ В/с, как показано на рисунке 10. Ток пика линейно зависит от квадратного корня из v при R^2 , близком к 1 (рисунок 10, А), следующим образом: для ТУЭ: I_p (мкА) = $16,47 v^{1/2}$ (В/с)^{1/2} – $0,20$ мкА; для Vi/ТУЭ-2: I_p (мкА) = $29,82 v^{1/2}$ (В/с)^{1/2} – $0,81$ мкА, а для Sb/ТУЭ-1: I_p (мкА) = $45,47 v^{1/2}$ (В/с)^{1/2} – $3,09$ мкА. Получены линейные зависимости между логарифмом тока пика и логарифмом v (рисунок 10, Б) со значениями тангенсов угла наклона графиков $0,50$ ($R^2 = 0,995$) на ТУЭ, $0,54$ ($R^2 = 0,998$) на Vi/ТУЭ-2 и $0,64$ ($R^2 = 0,995$) на Sb/ТУЭ-1. Эти результаты позволяют предположить, что электрохимический процесс на ТУЭ контролируется диффузией, а на Vi/ТУЭ-2 и Sb/ТУЭ-1 диффузионные процессы сопровождаются адсорбцией, причем Sb/ТУЭ-1 более восприимчив к адсорбции НК, чем Vi/ТУЭ-2.

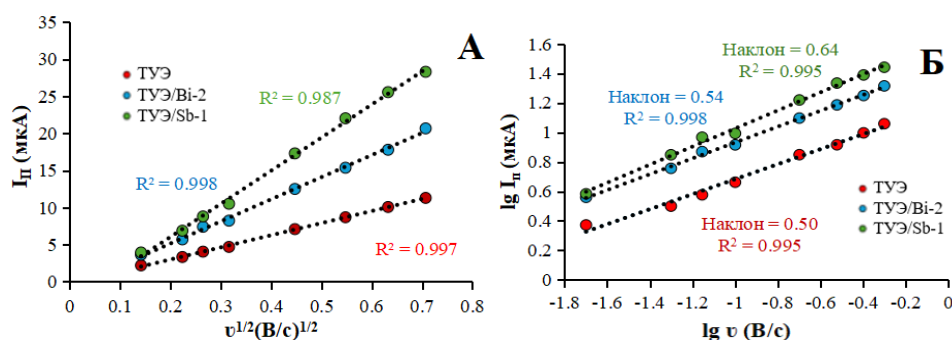


Рисунок 10 – Зависимости катодных токов $0,05$ ммоль/дм³ НК от $v^{1/2}$ (А) и $\lg v$ (Б)

Методы ЦВ и ЭИС были использованы для изучения электрохимических характеристик ТУЭ, Vi/ТУЭ и Sb/ТУЭ с использованием НК в качестве ОВП. ЦВА и графики Найквиста, полученные для ТУЭ, Vi/ТУЭ и Sb/ТУЭ, представлены на рисунке 11. Каждую кривую Найквиста регистрировали при рабочем потенциале, который выбирали на основе соответствующей ЦВА. Поскольку электрохимический процесс восстановления НК на этих электродах в основном контролируется диффузией, площади электроактивной поверхности (A) исследованных электродов были рассчитаны на основе соответству-

ющих ЦВА с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика для обратимых систем. Результаты обработки полученных данных сведены в таблицу 6. Для всех электродов (таблица 6) величина разности потенциалов пиков окисления/восстановления НК (ΔE) не превышает 0,08 В, а соотношение токов пиков восстановления/окисления ($I_{\text{пк}}/I_{\text{па}}$) – 2,5. Это указывает на квазиобратимое поведение НК на поверхности ТУЭ и модифицированных висмутом или сурьмой ТУЭ. Стоит отметить, что для $\text{Bi}/\text{ТУЭ}-2, -3, -4$ соотношение $I_{\text{пк}}/I_{\text{па}}$ ближе к 1. Этот факт и наблюдаемое $\Delta E = 0,03-0,08$ В при одноэлектронном переносе, позволяют предположить близкий к обратимому характер процессов окисления/восстановления НК. Модифицирование ТУЭ «зелеными» металлами увеличивает площадь электроактивной поверхности (A) по сравнению с ТУЭ примерно в 1,4–3,7 раза для $\text{Bi}/\text{ТУЭ}$ и в 1,7 и 2,4 раза для $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-1$ и $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-2$ соответственно. Значения A для $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-3$ и ТУЭ практически совпадают, поскольку поверхность $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-3$ почти полностью обнажена (рисунок 8, Г). $\text{Bi}/\text{ТУЭ}-4$ и $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-1$ показали самые высокие значения A по сравнению с другими электродами, как и ожидалось по СЭМ-изображениям поверхности электродов (рисунок 7, Д и 8, Б). В этих случаях пленки состоят из множества мелких и достаточно равномерно распределенных по поверхности кристаллов металлов.

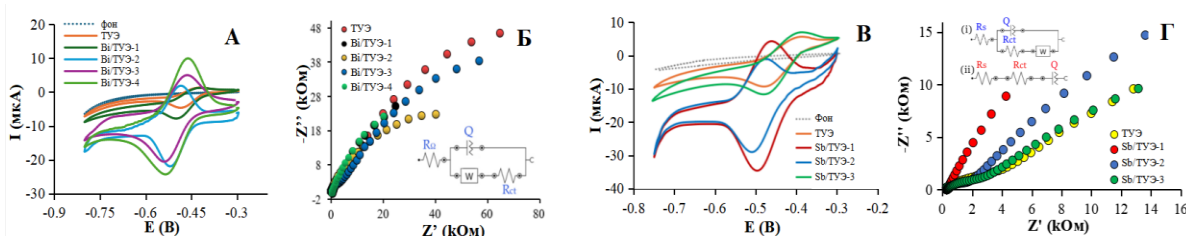


Рисунок 11 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные при $v = 0,10$ В/с на ТУЭ и $\text{Bi}/\text{ТУЭ}$ (А) и $0,30$ В/с на ТУЭ и $\text{Sb}/\text{ТУЭ}$ (В); кривые Найквиста для ТУЭ и $\text{Bi}/\text{ТУЭ}$ со вставкой: эквивалентная схема Рэндлса (Б), для ТУЭ, $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-2$ и $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-3$ со вставкой (i): эквивалентная схема Рэндлса, и для $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-1$ со вставкой (ii): модернизированная модель идеально поляризуемого электрода с распределенной двухслойной емкостью (Г). Состав раствора: $0,05$ моль/дм³ ФБР + $0,1$ моль/дм³ NaNO_3 (рН 5,5) + $0,05$ ммоль/дм³ НК

Таблица 6 – Электрохимические характеристики электродов, полученные в растворе $0,05$ моль/дм³ ФБР + $0,1$ моль/дм³ NaNO_3 (рН 5,5) + $0,05$ ммоль/дм³ НК

Электрод	$I_{\text{пк}}$, мкА	$I_{\text{па}}$, мкА	$I_{\text{пк}}/I_{\text{па}}$	ΔE , В	A , см ²	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	W , мкСм	Q , мкСм	n	$Me_{\text{пок}}$, %
ТУЭ (1)	-4,3	2,4	1,8	0,06	0,67	310	3900	16,8	2,6	0,75	–
ТУЭ/Bi-1	-6,1	3,2	1,9	0,08	0,95	334	3300	18,7	2,1	0,78	10
ТУЭ/Bi-2	-12,2	9,5	1,3	0,03	1,90	253	80	25,3	2,2	0,95	49
ТУЭ/Bi-3	-11,9	9,4	1,3	0,08	1,86	268	8	23,9	2,6	0,94	73
ТУЭ/Bi-4	-15,9	15,7	1,0	0,07	2,48	267	70	27,0	19,6	0,81	52
ТУЭ (2)	-7,9	3,1	2,5	0,08	0,71	285	4380	85,9	5,7	0,60	–
ТУЭ/Sb-1	-18,7	12,1	1,6	0,04	1,68	289	6	–	126	0,81	12
ТУЭ/Sb-2	-13,1	8,0	1,6	0,05	1,18	261	1160	75,0	16,6	0,72	4
ТУЭ/Sb-3	-8,3	3,5	2,4	0,07	0,74	309	2780	81,8	11,3	0,61	1

Примечание – $I_{\text{пк}}$ – ток катодного пика; $I_{\text{па}}$ – ток анодного пика; ΔE – разность потенциалов катодного и анодного пиков; A – площадь электроактивной поверхности; R_s – сопротивление раствора; R_{ct} – сопротивление переносу заряда; W – диффузионный элемент Варбурга; Q – элемент постоянной фазы; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости импеданса; $Me_{\text{пок}}$ – степень покрытия подложки висмутом или сурьмой

Самые высокие значения R_{ct} были получены для ТУЭ, $\text{Bi}/\text{ТУЭ}-1$ и $\text{Sb}/\text{ТУЭ}-3$ с низкой степенью покрытия подложки висмутом (10 %) и сурьмой (1 %), как показано в таблице 6. Самые низкие значения R_{ct} (8 и 6 Ом) измерились на электродах с наибольшей

степенью покрытия подложки металлами: 73 % для Bi/TUЭ-3 и 12 % для Sb/TUЭ-1 соответственно. В этих случаях вклад поверхности подложки, не покрытой металлом, в общее значение R_{ct} минимален. Полученные методами СЭМ, ЦВ и ЭИС данные хорошо согласуются друг с другом и с известным фактом, что ЭИС может предоставить информацию о степени покрытия поверхности подложки пленками металлов.

В пятой главе оцениваются электроаналитические характеристики ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами в различных условиях осаждения, по отношению к модельным анализатам с известными протоколами их определения на исследуемых электродах: ионам Ni (II) и ФА для Bi/TUЭ и ионам Ni (II) для Sb/TUЭ . Полученные результаты представлены в таблицах 7 и 8. ДИ вольтамперограммы Ni (II) или ФА, полученные для каждого типа электродов, показаны на рисунках 12–14. Как видно из таблицы 7, площадь пика восстановления ФА линейно возрастает с увеличением его концентрации в диапазоне 0,2–1,0 мг/дм^3 для Bi/TUЭ-2 , Bi/TUЭ-3 и Bi/TUЭ-4 . Коэффициенты корреляции близки к значению 1. ПП для 0,2 мг/дм^3 ФА вполне приемлемы и приближаются к 100 % при RSD менее 6 %. Что касается Bi/TUЭ-1 , то он проявляет наименьшую чувствительность к ФА (таблица 7), коэффициент корреляции градуировочного графика существенно снижен, форма вольтамперограмм асимметрична (рисунок 12, А), а среднее значение ПП для 0,2 мг/дм^3 ФА составляет 1760 %, что совершенно неприемлемо для аналитических целей.

Таблица 7 – Сравнение электроаналитических характеристик Bi/TUЭ по отношению к ФА, полученных в различных условиях осаждения висмута по методу «введено – найдено» в растворе 0,04 моль/дм^3 ФБР + 0,09 моль/дм^3 ГДР (рН $5,2 \pm 0,1$) + 0,2–1 мг/дм^3 с шагом 0,2 мг/дм^3 ФА ($n = 3$, $P = 0,95$).

Электрод	Уравнение регрессии: $Q \text{ (мкКл)} = kC \text{ (мг/дм}^3) + b \text{ (мкКл)}$	R^2	ПП, % для 0,2 мг/дм^3 ФА	RSD, %
Bi/TUЭ-1	$Q = 0,026 C + 0,098$	0,836	1760 ± 530	12,1
Bi/TUЭ-2	$Q = 1,300 C - 0,066$	0,991	98 ± 14	5,7
Bi/TUЭ-3	$Q = 1,005 C - 0,019$	0,989	93 ± 5	2,1
Bi/TUЭ-4	$Q = 2,038 C + 0,056$	0,993	98 ± 9	3,9

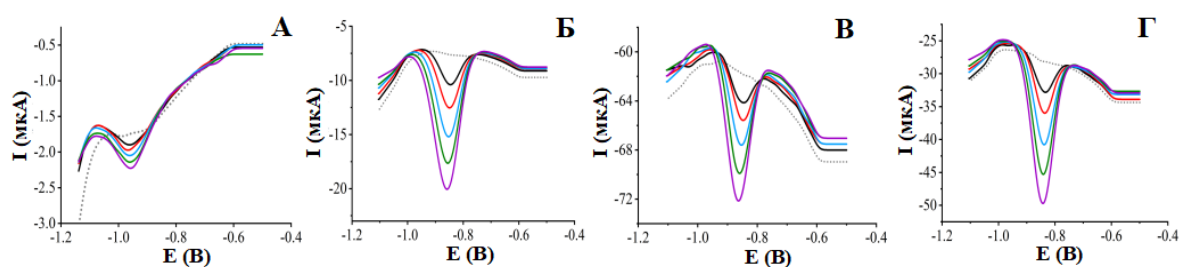


Рисунок 12 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные в 0,04 моль/дм^3 ФБР + 0,09 моль/дм^3 ГДР (рН $5,2 \pm 0,1$) + 0–1,0 мг/дм^3 с шагом 0,2 мг/дм^3 ФА на Bi/TUЭ-1 (А), Bi/TUЭ-2 (Б), Bi/TUЭ-3 (В) и Bi/TUЭ-4 (Г). Параметры ДИ вольтамперограмм: амплитуда импульса 0,05 В, шаг импульса 0,002 В, $v = 0,02$ В/с.

Площадь тока восстановления диметилглиоксимата Ni (II) (АС) линейно зависит от его концентрации в растворе в диапазоне 5–20 мкг/дм^3 на Bi/TUЭ-2 , -3, -4 (таблица 8). Коэффициент корреляции близок к значению 1. Значения ПП для 5 мкг/дм^3 Ni (II) близки к 100 %. Bi/TUЭ-1 проявляет наименьшую чувствительность к ионам Ni (II) , линейность калибровочного графика сужается, а средняя величина ПП, равная 217 %, указывает на

существенное систематическое завышение результатов анализа (таблица 8), форма вольтамперограмм асимметрична (рисунок 13, А). Электрод непригоден для использования в аналитических целях.

Характеристики ГГ ионов Ni (II) для каждого типа Sb/ТУЭ и соответствующие им ДИ вольтамперограммы приведены в таблице 8 и на рисунке 14. Площадь тока восстановления диметилглиоксимата никеля линейно зависит от его концентрации в растворе в диапазоне 5–50 мкг/дм³ на Sb/ТУЭ-1. Коэффициент корреляции близок к значению 1, а ПП для 5 мкг/дм³ Ni (II) близок к 100 %. ПО, рассчитанный по уравнению регрессии Q (мкКл) = (0,0161 ± 0,0002) C (мкг/дм³) – (0,0059 ± 0,0026) (мкКл) ($R^2 = 0,9981$) для ГГ в диапазоне 5–25 мкг/дм³ Ni (II), составляет 0,5 мкг/дм³ ионов Ni (II). Это почти в два раза меньше, чем у коммерческого ТУЭ, поставляемого компанией DropSens (Испания) с предварительным осаждением пленки сурьмы в идентичных условиях. В случае использования Sb/ТУЭ-2 область линейности ГГ сужается до 10–40 мкг/дм³ ионов Ni (II) (таблица 8).

Таблица 8 – Сравнение электроаналитических характеристик ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами в различных условиях их осаждения, по отношению к ионам Ni (II) методом «введено – найдено» в аммиачном буфере (рН 9,5 ± 0,5) + 0,25 ммоль/дм³ диметилглиоксима (ДМГ) (n = 3, P = 0,95). Условия анализа: потенциал накопления –0,75 В, время накопления 30 с

Электрод	Линейный диапазон, мкг/дм ³	Уравнение регрессии: Q (мкКл) = kC (мкг/дм ³) + b (мкКл)	R^2	ПП, % для Ni (II) *	RSD, %
Bi/ТУЭ-1	5–15	$Q = 0,007 C + 0,022$	0,977	217 ± 107	8,7
Bi/ТУЭ-2	5–20	$Q = 0,037 C + 0,012$	0,999	101 ± 6	2,4
Bi/ТУЭ-3	5–20	$Q = 0,032 C - 0,005$	0,998	101 ± 14	5,6
Bi/ТУЭ-4	5–20	$Q = 0,049 C + 0,037$	0,998	101 ± 9	3,7
Sb/ТУЭ-1	5–50	$Q = 0,017 C - 0,009$	0,998	96 ± 0,4	3,2
Sb/ТУЭ-2	10–40	$Q = 0,010 C - 0,089$	0,989	7,5 ± 1,7	9,1
Sb/ТУЭ-3	50–150	$Q = 0,0001 C - 0,0001$	0,974	110 ± 33	21

Примечание – * $C_{Ni(II)} = 5$ мкг/дм³ – на Bi/ТУЭ-1, -2, -3, -4 и Sb/ТУЭ-1; $C_{Ni(II)} = 10$ мкг/дм³ – на Sb/ТУЭ-2; $C_{Ni(II)} = 50$ мкг/дм³ – на Sb/ТУЭ-3

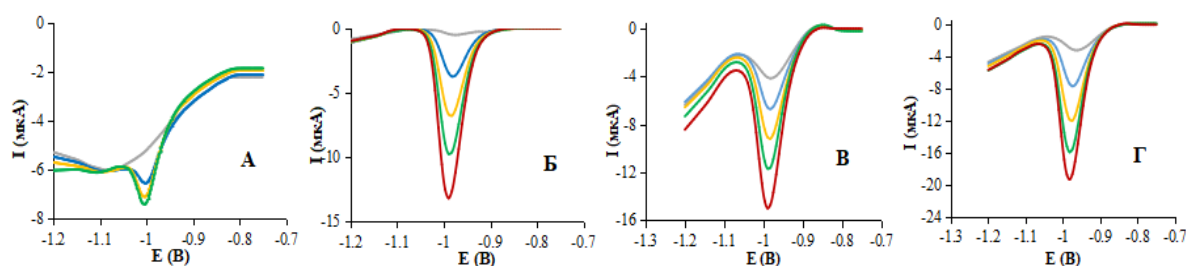


Рисунок 13 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы, зарегистрированные в аммиачном буфере (рН 9,5 ± 0,5) + 0,25 ммоль/дм³ ДМГ + 0–15 мкг/дм³ Ni (II) на Bi/ТУЭ-1 (А); + 0–20 мкг/дм³ Ni (II) на Bi/ТУЭ-2 (Б), Bi/ТУЭ-3 (В) и Bi/ТУЭ-4 (Г) с шагом 5 мкг/дм³ Ni (II).

Параметры ДИ вольтамперограмм: амплитуда импульса 0,05 В, шаг импульса 0,006 В, $v = 0,06$ В/с. Условия анализа как в таблице 8

Sb/ТУЭ-2 демонстрирует значительное снижение чувствительности к ионам Ni (II) и асимметричную форму пика (рисунок 14, Д) в отличие от Sb/ТУЭ-1 (рисунок 14,

Г). ПП для 10 мкг/дм^3 ионов Ni (II) на Sb/TУЭ-2 свидетельствует о существенном систематическом занижении результатов анализа из-за отсутствия прямо пропорциональной зависимости АС от концентрации ионов Ni (II) в растворе (рисунок 14, Б). Совокупность этих факторов делает его непригодным для аналитических целей. Sb/TУЭ-3 проявляет наименьшую чувствительность к ионам Ni (II). Коэффициент корреляции градуировочного графика существенно снижается. Наклон ПГ для определения ионов Ni (II) с помощью Sb/TУЭ-3 ($0,0001 \text{ мкКл} \cdot \text{дм}^3/\text{мкг}$) на два порядка меньше по сравнению с другими Sb/TУЭ (таблица 8). Незначительные величины АС Ni (II) (рисунок 14, Е) непригодны для аналитических целей.

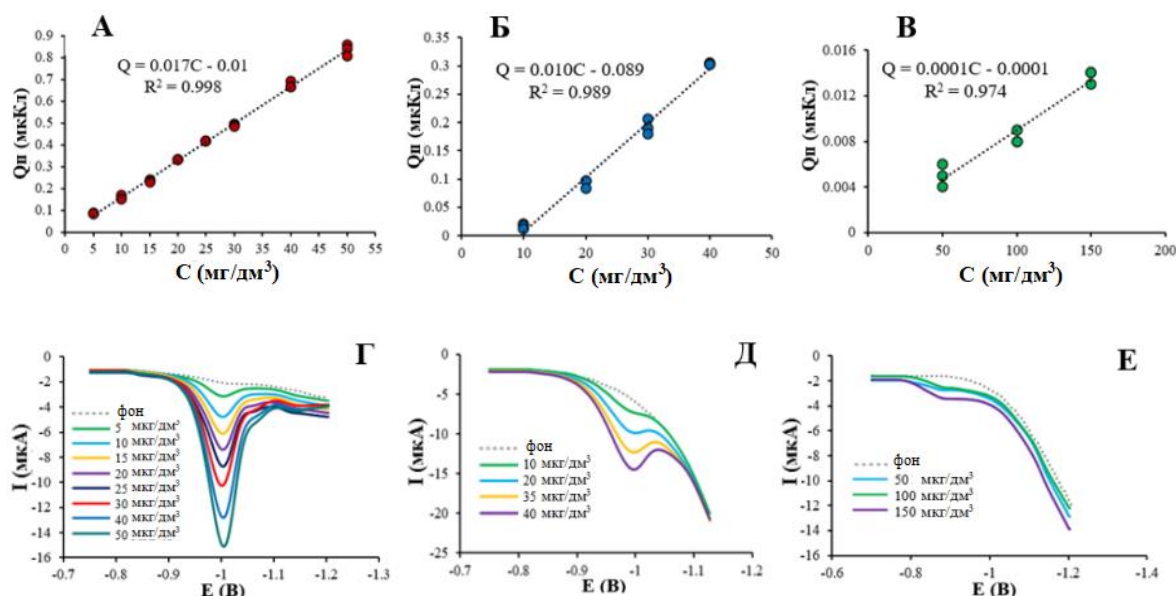


Рисунок 14 – Градуировочные графики определения Ni (II) в диапазоне концентраций от 0 до 50 мкг/дм^3 на Sb/TУЭ-1 с шагом 5 мкг/дм^3 (А), от 0 до 40 мкг/дм^3 на Sb/TУЭ-2 с шагом 10 мкг/дм^3 (Б), от 0 до 150 мкг/дм^3 на Sb/TУЭ-3 с шагом 50 мкг/дм^3 (В); соответствующие ДИ вольтамперограммы Ni (II), зарегистрированные на Sb/TУЭ-1 (Г), Sb/TУЭ-2 (Д) и Sb/TУЭ-3 (Е)

в аммиачном буфере ($\text{pH } 9,5 \pm 0,5$) + $0,25 \text{ ммоль/дм}^3$ ДМГ. Параметры ДИ вольтамперограмм: шаг импульса $0,006 \text{ В}$, амплитуда импульса $0,05 \text{ В}$, $\nu = 0,06 \text{ В/с}$.

Условия анализа как в таблице 8

Данные для сравнения поверхностных характеристик Vi/TУЭ и Sb/TУЭ с их чувствительностью к модельным анализам приведены в таблице 9. Условия получения экспериментальных данных представлены в таблицах 6–8.

Очевидно, что Vi/TУЭ-1 и Sb/TУЭ-3 с наименьшей степенью покрытия поверхности висмутом (рисунок 7, Б) или сурьмой (рисунок 8, Г) демонстрируют худшие электроаналитические показатели, в том числе наименьшую чувствительность к модельным анализам, и отличаются наименьшими значениями фактора шероховатости (ФШ, равный отношению электроактивной площади поверхности к геометрической) (таблица 9). Сформированные металлические структуры с низкой степенью покрытия поверхности подложки висмутом или сурьмой обладают низкими адсорбционными свойствами, поскольку адсорбция диметилглиоксимата никеля происходит преимущественно на металлах, а не на углеродсодержащей подложке. Что касается ФА, то процесс электрохимического восстановления ГФА на поверхности ТУЭ, как и на Sb/TУЭ со степенью покрытия подложки металлом $\leq 12 \%$, не происходит. К сожалению, для более толстых пленок сурьмы не удается получить прочного сцепления металла с подложкой.

Таблица 9 – Сравнение морфологических, электрохимических и электроаналитических характеристик ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами ($n = 3$, $P = 0,95$)

Электрод	Размер частиц металла, мкм	Me _{пок} , %	ФШ	Чувствительность к Ni (II), мкКл·дм ³ /мкг	Чувствительность к ФА, мкКл·дм ³ /мг
ТУЭ (1)	–	–	$6,7 \pm 0,6$	–	–
Bi/ТУЭ-1	10 ± 2	10	$8,2 \pm 2,8$	$0,007 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,007$
Bi/ТУЭ-2	374 ± 38	49	$18,6 \pm 1,0$	$0,036 \pm 0,001$	$1,29 \pm 0,04$
Bi/ТУЭ-3	1000 ± 192	73	$17,4 \pm 3,1$	$0,033 \pm 0,003$	$1,02 \pm 0,04$
Bi/ТУЭ-4	95 ± 20	52	$25,4 \pm 1,5$	$0,045 \pm 0,009$	$2,09 \pm 0,24$
ТУЭ (2)	–	–	$7,1 \pm 0,2$	–	–
Sb/ТУЭ-1	$0,63 \pm 0,08$	12	$17,1 \pm 0,5$	$0,017 \pm 0,001$	–
Sb/ТУЭ-2	$0,96 \pm 0,25$	4	$11,9 \pm 0,6$	$0,0100 \pm 0,0003$	–
Sb/ТУЭ-3	не обнаруж.	1	$7,4 \pm 0,2$	$0,00010 \pm 0,00003$	–

Напротив, Bi/ТУЭ-4 обладает наибольшей чувствительностью как к ионам Ni (II), так и к ФА, в то время как Sb/ТУЭ-1 характеризуется наивысшей чувствительностью к ионам Ni (II). Эти электроды демонстрируют самые высокие значения тока восстановления НК (таблица 6) и, следовательно, самые высокие значения ФШ. Эту особенность можно объяснить тем, что поверхность Bi/SPCE-4 наполовину покрыта достаточно мелкими и равномерно распределенными кристаллами висмута (рисунок 7, Д). Для Sb/ТУЭ-1 такой результат можно объяснить образованием мелкодисперсных частиц сурьмы (рисунок 8, Б) в сочетании с наибольшей площадью покрытия подложки металлом по сравнению с другими электродами (таблица 9). Очевидно, что в обоих случаях достигается оптимальное сочетание двух факторов: степени дисперсности металлических частиц и площади покрытия поверхности подложки металлом.

Сравнение средних значений ФШ и чувствительности к обоим модельным анализам для Bi/ТУЭ и Sb/ТУЭ по двустороннему критерию Пирсона показало высокую степень корреляции между их электрохимическими и электроаналитическими характеристиками. Коэффициенты корреляции составляют 0,981 для Ni (II) и 0,998 для ФА ($n = 4$, $P = 0,95$, $R_{крит} = 0,900$) на Bi/ТУЭ и 0,994 для Ni (II) ($n = 3$, $P = 0,95$, $R_{крит} = 0,988$) на Sb/ТУЭ. Это соответствует общему выводу, основанному на экспериментальном опыте большого числа независимых исследований о том, что для получения удовлетворительных аналитических результатов желательно сформировать высокоразвитую поверхность висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполненной работы получены следующие результаты:

1. Выбраны рабочие условия образования электроактивной формы ФА (ГФА) в фосфатном буферном растворе ($pH\ 5,2 \pm 0,1$) в присутствии $0,09\text{--}0,15$ моль/дм³ сульфата гидразина. Показано, что на поверхности висмута процесс электрохимического восстановления ГФА является необратимым и контролируется преимущественно диффузией.

2. Методом СЭМ установлено, что морфология пленки висмута, предварительно осажденного на поверхность ТУЭ из $0,1$ моль/дм³ ацетатного буферного раствора ($pH\ 4,5$) при потенциале электролиза $-1,0$ В, существенно зависит от времени электролиза. Осаждение висмута в течение 8–12 минут позволяет получить на Bi/ТУЭ максимальный по величине ток восстановления ФА вследствие увеличения степени покрытия

поверхности подложки металлом и формирования относительно упорядоченной и гомогенной структуры пленки. Показано, что отклик ФА не зависит от времени накопления в течение 1–40 с при потенциале $-0,5$ В, при котором в исследуемой системе не протекают окислительно-восстановительные процессы. В рабочих условиях (амплитуда импульса 50 мВ, скорость сканирования 0,02 В/с) при использовании метода прямой ВА с дифференциально-импульсной разверткой потенциала площадь пика восстановления ФА на Vi/TUЭ линейно растет в диапазоне концентраций модельных растворов 0,01–5,0 мг/дм³ (0,33–167 мкмоль/дм³). Пределы обнаружения и количественного определения ФА составили 0,002 мг/дм³ (0,07 мкмоль/дм³) и 0,01 мг/дм³ (0,33 мкмоль/дм³) соответственно.

3. Показано, что НК в протонированной форме подвергается квазиобратимым одноэлектронным окислительно-восстановительным превращениям на ТУЭ и ТУЭ, модифицированных висмутом или сурьмой, в фосфатных буферных растворах ($\text{pH } 5,5 \pm 0,5$) в диапазоне потенциалов от $-0,3$ до $-0,8$ В, в котором висмут и сурьма не электроактивны. Анализ данных, полученных методом ЦВ, позволяет заключить, что процесс восстановления НК контролируется диффузией на ТУЭ, в то время как на Vi/TUЭ и Sb/TUЭ процесс диффузии сопровождается адсорбцией.

4. Морфология поверхности Vi/TUЭ и Sb/TUЭ была охарактеризована методами СЭМ и ЭИС. Установлено, что данные ЭИС, полученные с использованием НК в качестве ОВП, позволяют получить информацию о степени покрытия подложки металлическими пленками. Анализ циклических вольтамперограмм НК показал улучшение электрохимических характеристик ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами, по сравнению с ТУЭ без модификатора. Рассчитанная площадь электроактивной поверхности электродов, полученных в различных условиях осаждения пленок металлов, в существенной степени соответствует микрофотографиям поверхности Vi/TUЭ и Sb/TUЭ . Наибольшие значения A получены для пленок, состоящих из множества мелких и более или менее равномерно распределенных частиц металлов с достаточно высокой степенью покрытия подложки. Хорошее соответствие данных, полученных методами СЭМ, ЦВ и ЭИС подтверждает эффективность применения НК в качестве ОВП для оценки электрохимических характеристик электродов, модифицированных «зелеными» металлами.

5. Сравнение фактора шероховатости и чувствительности ТУЭ, модифицированных «зелеными» металлами, к модельным анализам (ионам Ni (II) и ФА) с использованием двустороннего критерия Пирсона показало высокую степень корреляции между их электрохимическими и электроаналитическими характеристиками.

6. Разработана вольтамперометрическая методика определения ФА с использованием Vi/TUЭ в лекарственном препарате «Эндофальк®», техническом уротропине, сточных, талых и бутилированных водах с приемлемой селективностью по отношению к ацетальдегиду и удовлетворительными показателями правильности и прецизионности.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований заключаются в расширении круга объектов для определения следовых количествах ФА на Vi/TUЭ с использованием разработанной экологически безопасной, быстрой, простой в исполнении, дешевой вольтамперометрической методики с высокими электроаналитическими характеристиками.

Проведенные пионерские исследования по возможности использования НК в качестве альтернативной ОВП для количественной оценки изменений сопротивления переносу заряда на границе раздела углеродсодержащие чернила – модификатор, площади электроактивной поверхности, степени обратимости процессов окисления/восстановления электроактивного вещества на ТУЭ до и после модифицирования могут оказаться весьма полезными при разработке не только новых разновидностей электродов на основе «зеленых» металлов, но и самых разных типов модифицированных электродов в случаях,

когда окислительно-восстановительные процессы традиционных ОВП и модификатора протекают в близкой области анодных потенциалов.

Выявленная в работе высокая степень корреляции между электрохимическими и электроаналитическими характеристиками электродов позволит выбрать наиболее эффективную стратегию их модифицирования с целью применения в аналитической практике.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ

1. Malakhova, N. Bismuth-coated screen-printed electrodes for the simple voltammetric determination of formaldehyde / N. Malakhova, P. Mozharovskaia, **A. B. Kifle**, A. Kozitsina // *Analytical Methods*. – 2022. – Vol. 14. – Is. 35. – P. 3423–3433 (0,625 п. л. / 0,19 п. л.) (*Scopus*, *Web of Science*).

2. **Kifle, A. B.** Evaluation of electrochemical performance of antimony modified screen-printed carbon electrodes / **A. B. Kifle**, N. Malakhova, A. Ivoilova, N. Leonova, S. Saraeva, A. Kozitsina // *Chimica Techno Acta*. – 2024. – Vol. 11. – Is. 2. – Article 202411204 (0,687 п. л. / 0,21 п. л.) (*Scopus*).

3. **Kifle, A. B.** Bismuth-coated screen-printed carbon electrodes for quantitative voltammetric determination of formaldehyde in urotropin / **A. B. Kifle**, N. Malakhova, P. Mozharovskaia, S. Saraeva, A. Kozitsina // *Chimica Techno Acta*. – 2024. – Vol. 11. – Is. 4. – Article 202411404 (0,312 п. л. / 0,10 п. л.) (*Scopus*).

Другие публикации

4. **Кифле, А. Б.** Влияние природы «зеленых» металлов-модификаторов на аналитические характеристики толсто пленочных углеродсодержащих электродов для определения ионов никеля и формальдегида методом вольтамперометрии / А. Б. Кифле, Н. А. Малахова, Ю. В. Козырина, С. Ю. Сараева, А. Н. Козицина // *Сборник тезисов докладов IV Съезда аналитиков России*. – Москва, 2022 г. – С. 346 (0,08 п. л. / 0,02 п. л.).

5. **Kifle, A. B.** Evaluation of electrochemical properties of antimony modified screen-printed carbon electrodes / A. B. Kifle, N. A. Malakhova, A. V. Ivoilova, N. M. Leonova, A. N. Kozitsina // *Сборник тезисов XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»*. – Екатеринбург, 2024 г. – С. 69 (0,06 п. л. / 0,015 п. л.).

6. **Кифле, А. Б.** Изучение возможности применения нейтрального красного для оценки электрохимических характеристик модифицированных «зелеными» металлами толсто пленочных углеродсодержащих электродов / А. Б. Кифле, Н. А. Малахова, А. В. Ивойлова, С. Ю. Сараева, А. Н. Козицина // *Сборник тезисов докладов XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024»*. – Екатеринбург, УрФУ, 2024 г. – С. 71 (0,08 п. л. / 0,027 п. л.).