

УДК 543.257.1

\*В.А. Бурахта<sup>1</sup>, С.С. Сагаева<sup>2</sup><sup>1</sup>Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет, Казахстан, г. Уральск<sup>2</sup>Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, Казахстан, г. Уральск

\*E-mail: vburakhta@mail.ru

## Исследование электродов из GaAs, модифицированных электрохимическим способом

Предложены способы электрохимического модифицирования поверхности полупроводникового электрода на основе арсенида галлия (GaAs). Исследовано поведение немодифицированных и модифицированных GaAs-электродов в растворах хлорида калия. Определены их электроаналитические характеристики (крутизна электродной функции, рабочий интервал, время отклика, воспроизводимость). Показано, что модифицированные GaAs-электроды обладают улучшенными электроаналитическими характеристиками в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

**Ключевые слова:** потенциометрическое титрование, электрохимически модифицированные GaAs-электроды, катионы серебра, хлорид-ионы.

V.A. Burakhta, S.S. Sataeva

### Investigation of GaAs electrode modified by electrochemical method

Electrochemical methods of modifying the surface of a semiconductor electrode based on gallium arsenide (GaAs) were proposed. Behavior of unmodified and modified electrodes in GaAs-potassium chloride were investigated. Electroanalytical characteristics of them were identified (slope of the electrode function, working range, response time, reproducibility). It is shown that the modified GaAs-electrodes have improved electroanalytical features in version direct potentiometry and potentiometric titration.

**Keywords:** potentiometric titration, unmodified and modified electrodes GaAs-cations, silver chloride ions.

В.А. Бурахта, С.С. Сагаева

### Электрхимиялық әдіспен модифицирленген GaAs электродтарын зерттеу

Галий арсенид (GaAs) негізіндегі жартылай өткізгіш электродтарының бетін электрхимиялық модифицирлеу әдісі ұсынылды. Калий хлорид тұзы ерітіндісінде модифицирленген және модифицирленбеген GaAs-электродтарының күйі зерттелді. Олардың электрналитикалық сипаттамалары анықталды (электрод функциясының қызметінің қисаю бұрышы, электрод функциясының қызметінің сызықтық интервалы, белгі беру уақыты, қайтымдылығы). Тура потенциометрияда және потенциометрлік титрлеуде модифицирленген GaAs электродының электрналитикалық қасиеттері жақсарғаны көрсетілді.

**Түйін сөздер:** потенциометрлік титрлеу электрхимиялық әдіспен модифицирленген GaAs-электродтары, күміс катиондар, хлорид-иондар.

## Введение

Потенциометрический метод анализа с использованием индикаторных электродов является одним из перспективных направлений современной аналитической химии. Постоянное развитие исследований в области потенциометрии приводит к созданию новых электродов, усовершенствованию теории их функционирования, расширению областей применения, внедрению новых методических решений.

Модифицирование поверхности электродов

позволяет расширить аналитические возможности их применения в прямой потенциометрии и потенциометрическом титровании. Известны способы механического, химического и электрохимического модифицирования поверхности электродов.

В работе [1] разработаны электрохимические сенсоры на основе полупроводниковых материалов из арсенида галлия и антимонида галлия, модифицированные химическим способом. Изучено поведение созданных сенсоров в растворах различных ионов и исследованы их основные

аналитические характеристики: диапазон определяемых концентраций, крутизна электродной функции, время отклика, срок службы. Проведено сравнение поведения сенсоров на основе арсенида и антимонида галлия с классическими ионселективными электродами в растворах солей серебра, меди, свинца, кадмия.

Проведенные исследования по изучению аналитических характеристик химически модифицированных сенсоров из арсенида галлия (GaAs) и антимонида галлия (GaSb) позволили использовать их в качестве индикаторных электродов для кислотно-основного, осадительного, комплексометрического титрования для потенциометрического определения некоторых катионов и анионов в объектах окружающей среды, в том числе для определения хлоридов в почве. Благодаря обнаруженной чувствительности к катионам и анионам GaAs- и GaSb-сенсоры применены для определения нескольких ионов в почве [2].

Исследование возможностей электрохимического модифицирования полупроводниковых GaAs-электродов позволит расширить их применение в потенциометрическом титровании.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование полупроводниковых электродов из арсенида галлия, модифицированных электрохимическим способом, в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

### Эксперимент

Для придания устойчивой электродной функции GaAs-электродов к хлорид-ионам и ионам серебра проведено электрохимическое модифицирование их поверхности. Модифицирование проводили двумя способами: 1) путем выдерживания в растворах нитрата серебра; 2) путем последовательного выдерживания в растворах нитрата серебра и хлорида калия. Для модифицирования поверхности GaAs-электродов использованы 0,1 М растворы нитрата серебра и хлорида калия, время обработки поверхности электродов варьировали. Электрохимическое модифицирование выполняли в режиме  $U=20-25В$ ,  $I=0,05А$ , с использованием выпрямителя ВУП-2М.

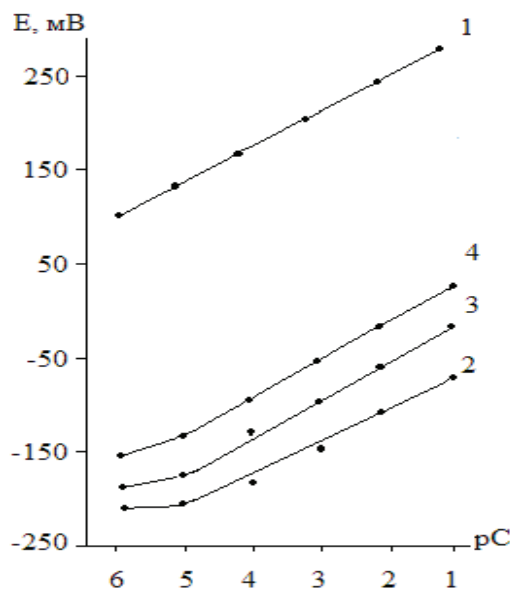
Работу выполняли на универсальном ионномере Анион - 4100 в режиме милливольтметра. Электрохимическая ячейка состояла из GaAs-электрода и стандартного хлоридсеребряного

электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ, заполненного насыщенным раствором хлорида калия.

### Результаты и Обсуждение

На сегодняшний день одним из методов определения хлорид-ионов является потенциометрическое титрование раствором нитрата серебра. Проведено модифицирование поверхности GaAs-электродов раствором  $AgNO_3$  различной концентрации. Наилучшие результаты получены при выдерживании мембраны исследуемых электродов в 0,1 М растворах  $AgNO_3$ , так как при переходе к более разбавленным растворам характеристики электродов не изменяются. Время выдерживания электродов в растворах-модификаторах варьировали от 3 до 10 мин. Оптимальное время модифицирования, достаточное для получения стабильных электродных характеристик, составляет 5 мин. В этом случае электрод приобретает устойчивую электродную функцию к ионам  $Ag^+$  в интервале концентраций  $10^{-5}-10^{-1}$  М с крутизной  $66 \pm 2$  мВ/рС $_{Ag^+}$ . (рисунок 1, кривая 3), в то время как до модифицирования она составляла  $56 \pm 2$  мВ/рС $_{Ag^+}$ . (рисунок 1, кривая 2).

Для улучшения электроаналитических характеристик в растворах хлорид-ионов проведено последовательное модифицирование поверхности GaAs-электродов растворами KCl и  $AgNO_3$ . Последовательное модифицирование GaAs-сенсора в 0,1 М растворах KCl и  $AgNO_3$  показало, что для получения наилучших характеристик электрода оптимальное время обработки мембраны, как и в предыдущем случае, составило 5 мин., при концентрации растворов-модификаторов 10-1 моль/л. В результате величина угла наклона градуировочной кривой приблизилась к нернстовской и составила  $62 \pm 2$  мВ/рС $_{Ag^+}$ . (рисунок 1, кривая 4), при этом область функционирования электрода не изменилась. Следует отметить, что после обработки поверхности GaAs-электрода 0,1 М растворами KCl и  $AgNO_3$  кривая зависимости потенциала от концентрации  $Ag^+$  сместилась в область потенциалов, характерных для классического серебряселективного электрода ( $AgCЭ$ ) (рисунок 1, кривая 1). Для электрода с обработанной поверхностью время установления потенциала сократилось втрое: с 60-90 сек. до 15-20 сек. В таблице 1 приведены основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров с мембраной из GaAs в растворах  $AgNO_3$ .



**Рисунок 1** – Зависимости потенциала AgCЭ (1) и GaAs- (2 - 4) электродов в растворах - нитрата серебра: 2 – до модифицирования; 3 – после модифицирования AgNO<sub>3</sub>; 4 – после модифицирования KCl и AgNO<sub>3</sub>.

**Таблица 1** – Основные электроаналитические характеристики модифицированных сенсоров на основе GaAs в растворах AgNO<sub>3</sub>

Характеристика сенсора	Время модифицирования электродов при различной концентрации					
	3 мин	5 мин	10 мин	3 мин	5 мин	10 мин
	10 <sup>-1</sup> М AgNO <sub>3</sub>			10 <sup>-1</sup> М KCl + 10 <sup>-1</sup> М AgNO <sub>3</sub>		
Е, мВ	-190	-185	-185	-175	-170	-170
Интервал линейности электродной функции, E=f(pC <sub>Ag<sup>+</sup></sub> ), М	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-1</sup>
Крутизна электродной функции, мВ/рС <sub>Ag<sup>+</sup></sub>	66±2	66±2	66±2	62±2	62±2	62±2

Электрохимическая обработка GaAs-электрода 0,1 М растворами KCl и AgNO<sub>3</sub> вызывает изменение электрохимической активности его поверхности. На поверхности электродов протекает следующая реакция  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ , с образованием слоя хлорида серебра, т.е. в результате электрохимического модифицирования GaAs-электрода 0,1М растворами KCl и AgNO<sub>3</sub> образуется электродноактивный слой AgCl и в дальнейшем электрод функционирует как хлоридселективный.

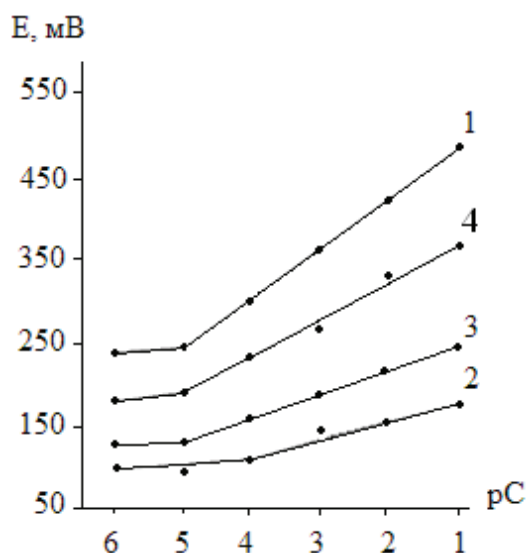
Для изучения электроаналитических характеристик немодифицированных и модифицирован-

ных электродов из GaAs (крутизна электродной функции, интервал линейности функции, время отклика, воспроизводимость) было исследовано их поведение в растворах в растворах KCl. В качестве стандартного электрода взят классический ClCЭ.

На рисунке 2 показаны характерные градуировочные кривые зависимости потенциала GaAs-электродов от концентрации хлорид-ионов, полученные до и после электрохимической обработки их поверхности 0,1 М раствором KCl и 0,1 М растворами KCl и AgNO<sub>3</sub> в течение 5 мин. Из рисунка видно, что до модифицирова-

ния электроды обладают незначительным откликом к  $\text{Cl}^-$ -ионам, с крутизной электродной функции  $20 \pm 2 \text{ мВ}$  (рисунок 2, кривая 2), в диапазоне концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  М. Электрохимическое модифицирование 0,1 М раствором хлорида калия привело к увеличению значения угла наклона к оси рС до  $24 \pm 2 \text{ мВ}$  (рисунок 2, кривая 3). В этом случае расширился интервал линейности электродной функции до  $10^{-5}$  М. Для модифицированного GaAs-электрода сократилось время отклика с 30-40 сек. до 10-20 сек. Модифицирование поверхности электродов приводит к исчезновению дрейфа.

Для увеличения отклика электродной функции проведена последовательная обработка поверхности GaAs-электродов 0,1 М растворами  $\text{KCl}$  и  $\text{AgNO}_3$  в течение 5 мин.. Как видно из рисунка 2 (кривая 4), для GaAs-электрода, модифицированного 0,1 М растворами хлорида калия и нитрата серебра, крутизна электродной функции увеличивается от  $24 \pm 2 \text{ мВ}$  до  $44 \pm 2 \text{ мВ}$ , приближаясь по величине к нернстовской (рисунок 2, кривая 1), при этом интервал исследуемой концентрации остался прежним  $10^{-5}$  -  $10^{-1}$  М. Время отклика GaAs-электродов составляет 10 сек.

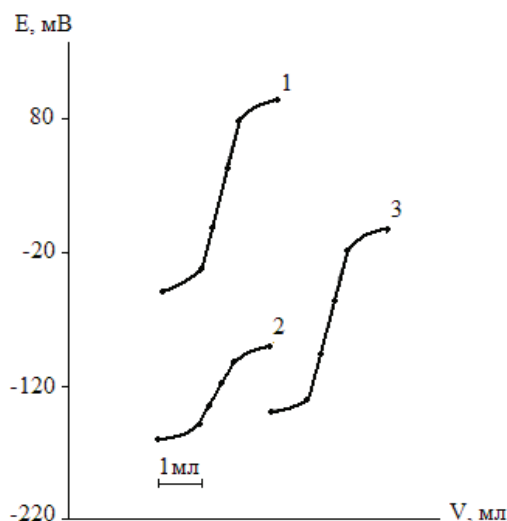


**Рисунок 2** – Зависимости потенциала ССЭ (1), GaAs- (2 - 4) электродов в растворах хлорид-ионов: 2 – до модифицирования; 3 – после модифицирования 0,1 М раствором  $\text{KCl}$ ; 4 – после модифицирования 0,1 М растворами  $\text{KCl}$  и  $\text{AgNO}_3$ .

С GaAs-электродами было проведено потенциометрическое титрование  $\text{Cl}^-$  по методу осаждения раствором нитрата серебра. Для сравнения результатов титрования аналогичные исследования проводили с классическим хлоридселективным электродом (ССЭ).

На рисунке 3 представлены кривые титрования  $\text{Cl}^-$  ионов  $10^{-1}$  М растворами  $\text{AgNO}_3$  до и после электрохимического модифицирования 0,1 М растворами хлорида калия и нитрата серебра. С немодифицированными и модифицированными GaAs-электродами получены хорошо

воспроизводимые скачки потенциала, однако их величины различны: до модифицирования - 50 мВ, после модифицирования - 110 мВ (рисунок 3, кривые 2, 3). Причем кривая, полученная с модифицированным GaAs-электродом смещена в область значений потенциалов характерных для ССЭ (рисунок 3, кривая 1). Значение потенциала на электродах стабилизируется в течение 10 сек. с модифицированными и 30 сек. с немодифицированными электродами. В конечной точке титрования потенциал устанавливается практически мгновенно.



**Рисунок 3** – Кривые потенциметрического титрования хлоридов с ClCE (1), GaAs (2, 3): 2 – до модифицирования; 3 – после модифицирования. Титрант:  $10^{-1}M AgNO_3$

Результаты, полученные методом прямой потенциометрии и аргентометрического титрования хлоридов с GaAs-электродом позволили провести определение  $Cl^-$ -ионов в водах рек

Урал и Чаган Западно-Казахстанской области. В таблице 2 приведены результаты потенциметрического титрования хлоридов с ClCE и модифицированными GaAs- электродами.

**Таблица 2** – Результаты определения хлоридов в природных водах (г/л) с ClCE и GaAs-электродами ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Анализируемый объект	Электрод	$C \pm \delta$ ,	$S$
Вода реки Урал	GaAs(модиф.)	$106 \pm 2$	0,01
	ClCE	$105 \pm 3$	0,02
Вода реки Чаган	GaAs(модиф.)	$102 \pm 2$	0,02
	ClCE	$101 \pm 3$	0,02

Как видно из таблицы 2, полученные результаты с классическим ClCE и GaAs- электродами характеризуются хорошей сходимостью, что позволяет использовать их в равной степени. Проверка по  $t$  – и  $F$  – критериям показала отсутствие систематической погрешности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предлагаемая методика позволяет определять хлориды потенциметрическим методом с использованием полупроводникового электрода на основе арсенида галлия. Методика внедрена в аналитическую лабораторию ТОО «Аспан» г. Уральска (имеется акт внедрения).

### Заключение

Таким образом, электрохимическая обработка поверхности мембран дала возможность получить электроды с улучшенными электроаналитическими

характеристиками. После модифицирования поверхности GaAs-электродов увеличивается крутизна электродной функции, сокращается время отклика. Это позволило использовать модифицированные полупроводниковые электроды на основе арсенида галлия в качестве индикаторных при осадительном потенциметрическом титровании хлоридов. При титровании с модифицированными GaAs-электродами возрастает величина скачка потенциала, что позволяет более точно фиксировать конечную точку титрования. GaAs-электроды, модифицированные электрохимическим способом, использованы для определения хлоридов в природных водах. Преимуществом модифицированных GaAs-электродов является их многократное использование без обновления поверхности при серийных анализах природных вод.

**Литература**

- 1 Бурахта В. А. Сенсоры на основе полупроводниковых материалов типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> // Тез. докл. VI Всеросс. конф. по электрохимическим методам анализа с межд. участием. ЭМА – 2004. Уфа, 2004. – С. 59-60.
- 2 Бурахта В. А., Обезьянова О. А. Применение полупроводниковых сенсоров для почвенно-аналитического мониторинга // Тез. докл. Всеросс. науч. конф. с межд. участием «Электроаналитика-2005». Екатеринбург, 2005. – С. 74.

**References**

- 1 Burakhta V. A. Sensors based on semiconductor materials such A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> // Abstracts of reports VI All Russia conf. on electrochemical analysis with international participation. EMA – 2004. Ufa – P. 59-60.
- 2 Burakhta V. A., Obezyanova O.A. The use of semiconductor sensors for soil-analytical monitoring. // Abstracts of reports VI All Russia scientific conf. on electrochemical analysis with international participation “Elektroanalitika-2005”. Yekaterinburg, 2005 – P. 74.