

УДК 546.682

Р.Н. Матакова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы  
\*E-mail: Rema.Matakova@kaznu.kz

### Современные достижения электрохимических методов

В работе рассматривается поэтапное развитие природы электродного материала в соответствии с требованиями электроанализа. Показано значительное влияние на снижение предела определяемых содержаний анализируемого вещества в следовом анализе современных эффективных методов его концентрирования на электроде. Описаны особенности и достоинства новых аспектов электрохимических определений в анализе многокомпонентных объектов – наноаналитики и нелинейной вольтамперометрии.

**Ключевые слова:** наноаналитика, потенциал, электрод, компонент, методы.

R.N. Matakova

#### Modern advances electrochemical methods

This paper considers the gradual development of the nature of the electrode material in accordance with the requirements of electroanalysis. Showed a significant effect on reducing the limit determined by the content of the analyte in the track analysis of modern, efficient methods of concentrating on the electrode. The features and advantages of the new aspects of electrochemical determinations in the analysis of multi-component objects – nano analysis and non-linear voltammetry.

**Key words:** nanoanalytics, the potential of the electrode, components, methods.

Р.Н. Матакова

#### Электрохимиялық әдістердің замануи жетістіктері

Жұмыста электроанализдің талаптарына сәйкес электрод материалы табиғатының даму кезеңдері қарастырылған. Аз мөлшерлі анализде анықталатын заттық анықтау деңгейін төмендетуде оның тиімді әдістерінің рөлі корсетілген. Көп компоненті объектілер анализінде электрохимиялық анықтаулардың – наноаналитика мен сыздықты емес вольтамперометрияның ерекшеліктері және артықшылары келтірілген.

**Түйін сөздер:** наноаналитика, потенциал, электрод, компонент, әдістер.

На протяжении едва ли не всей истории аналитической химии одна из важнейших ее задач состоит в том, чтобы установить связь между химическим составом вещества и каким-либо его измеряемым свойством. Для определения количества вещества обычно использовалась и используется линейная зависимость аналитического сигнала от содержания вещества. В настоящее время существует более 300 методов исследования контроля химического состава вещества, основанных на этом принципе. Так, в потенциометрии используется линейная зависимость между потенциалом ионселективного индикаторного электрода и количеством опре-

деляемого иона в водном растворе, описываемая уравнением Нернста. Основной заботой аналитика в электроанализе во все времена были широкий диапазон определяемых содержаний, высокая селективность и чувствительность определения, минимальный ресурс времени и высокая стабильность получаемых результатов.

С развитием современной техники и различных передовых областей производства, необходимость контроля объектов окружающей среды обитания человека, связанного с ее ухудшающейся экологической ситуацией, выдвинули на повестку дня настоящую проблему определения следовых количеств вещества с целью

повышения селективности и чувствительности электроанализа [1]. Два-три десятилетия тому назад определение количеств анализируемого компонента на уровне 0,01% считалось удовлетворительной для следового анализа. В настоящее время жизнь требует определений содержания на уровне  $10^{-7}\%$ , диапазон концентраций следов веществ в различных объемах – от микрограммов ( $10^{-6}$ ) до аттограммов ( $10^{-18}$ ) в единице объема или массы. Соответственно, аналитики стремятся к постоянному совершенствованию методов электроанализа в нескольких направлениях – варьирование материала индикаторного электрода, состояния его поверхности (регенерация, модификация, активация, формирование оптимальной структуры), способов концентрирования анализируемого вещества (инверсия, уменьшение размера электрода), методов интенсификации электродного процесса (катализ, световые облучения разной природы, ультразвук и т.д.).

Длительная эволюция совершенствования природы электродных материалов прошла несколько временных этапов в соответствии с комплексом жестких требований постоянно развивающегося электроанализа. Жидкие ртутные и амальгамные электроды привлекли внимание электроаналитиков воспроизводимой поверхностью электрода и аналитического сигнала, высоким катодным перенапряжением водорода, широкой отрицательной рабочей областью потенциалов, позволяющей производить определения амальгамообразующих металлов [2, 3]. Однако существенные их недостатки – токсичность ртути, ограниченность рабочей области потенциалов с невозможностью определения электроположительных металлов привели к необходимости, не отказываясь от ртутного материала, уменьшить ее содержание путем нанесения ртутной пленки или мелких ртутных капель на твердую углеродную подложку. Со временем был создан твердожидкий ртутно-графитовый электрод, явившийся «самым большим достижением в инверсионных методах следового анализа» [4]. Ртутно-графитовый электрод сочетает в себе свойства твердого и жидкого электродов, он нетоксичен из-за незначительного содержания ртути на твердой подложке (графит, стеклографит, углеститал и др.), обладает высокой чувствительностью ( $10^{-7} - 10^{-10}$  М) из-за большой поверхности мелкокапельного ртутного

покрытия (на поверхности твердой подложки микроэлектрода размером 3-6 мм<sup>2</sup> располагается до 1 000 000 микрокапель), достаточной воспроизводимостью аналитического сигнала (электродные процессы восстановления-окисления металлов протекают на ртутных каплях, занимающих 30% углеродной твердой поверхности), нечувствителен к поверхностно-активным веществам. При работе ртутно-графитового электрода в многокомпонентном растворе отсутствуют интерметаллические взаимодействия металлов на его поверхности. Однако большое будущее впоследствии закрепилось за модифицированными селективными электродами [5, 6]. За последнее десятилетие накоплен достаточно большой экспериментальный материал относительно модифицированных электродов. В качестве модификаторов использовались полимеры, катализаторы, ионообменные и эпоксидные смолы, иммобилизованные ферменты, микроорганизмы и т.д., которые вводились либо в объем электрода, либо на его поверхность. К числу популярных объемных модифицированных электродов следует отнести композиционные электроды. Они получаются спеканием порошков металлов и их оксидов, термическим разложением минералов, полимеризацией мономерных компонентов (например, композиты на основе эпоксидной смолы). Эти электроды отличаются достаточной большой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью полученных результатов, химической инертностью, простотой технологии изготовления. К поверхностно модифицированным электродам широкого применения сегодня относятся толстопленочные электроды, полученные методом трафаретной печати. Эти screen-printed электроды, состоящие из полимерной или керамической подложки с нанесенной на нее с помощью трафарета электропроводящей пастой или чернилами, в которые заранее вводится активный модификатор, имеют толщину порядка 20 мкм. Такие электроды свободны от ртути, обладают хорошими аналитическими свойствами, просты в конструкции, отличаются низкой стоимостью, универсальны в определении объектов различной природы [7, 8]. Перспективными методами концентрирования анализируемого вещества на электроде оказалась предварительная его инверсия, введенная в электроанализ в последней четверти XX века. Предварительное катодное накопление вещества

на поверхности или в объеме электрода позволило снизить предел обнаружения неорганических и органических веществ на 3-4 порядка ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$  М), значительно повысить селективность и метрологические качества анализа, определять значительное число элементов (более 40).

Принцип инверсии положил начало развитию инверсионных электрохимических методов (инверсионная вольтамперометрия, инверсионная хронопотенциометрия, инверсионная хроноамперометрия, инверсионная кулонометрия) [9, 10]. Значительную роль в концентрировании определяемого вещества сыграло уменьшение размера электрода (микроэлектрод, ультрамикроэлектрод), приводившее к приобретению электродом ряда интересных свойств. Микро- и ультрамикроэлектроды обладают низким омическим падением напряжения из-за низких токов, малым временем фиксации аналитического сигнала при высокой скорости развертки потенциала. Благодаря малым размерам эти электроды обладают высоким коэффициентом концентрирования и используются для весьма тонких определений, например, определение кислорода в протоплазме клеток, биологически активных веществ (глюкоза, глутамат, лактат, допамин и других веществ мозговой ткани). Они могут проникать в клетки обычных размеров без их повреждения [5, 6].

Во второй половине XX века и начале XXI века возникла возможность повышения селективности и чувствительности методов электроанализа с применением наноматериалов и разработки основ нового раздела аналитической химии – наноаналитики [11, 12]. Наноматериалы (наночастицы), нанотрубки, нанопакеты, графитовые нановолокна, металлические наностержни, наноуглеродные луковички и т.д.) обладают удивительными свойствами – большая удельная поверхность, определяющая их высокую электрохимическую и каталитическую активность, сорбционные свойства, как следствие пористости и дефектности поверхности наноматериалов, их термостабильность. Эти свойства наноматериалов открывают широкие горизонты для дальнейшего снижения пределов определения следовых содержаний вещества в электроанализе путем использования наноструктурированных электродов, совершенствования процессов разделения и концентрирования с применением нанотрубок, наноструктурированных полиме-

ров в качестве новых селективных сорбентов. В настоящее время опубликована серия электрохимических исследований в анализе методом вольтамперометрии с применением различных наночастиц. В электрохимическом анализе применяемые наночастицы (Pt, Pd, Sr, Au, Ag, Cu, Bi, Pt-Os, Au-Pd и др.) наносятся на поверхность электрода в качестве модификаторов. Наноструктурированные электроды различной модификации проявляют электрокаталитический эффект при окислении (восстановлении) как органических, так и неорганических соединений за счет снижения перенапряжения различных электродных процессов, повышают селективность и чувствительность электроанализа. Пришивая наночастицы металлов к ДНК (неэлектрохимическое вещество), можно определять пико- и наномолярные концентрации ДНК [5]. Толстопленочные графитовые электроды, модифицированные наночастицами висмута, были использованы для определения следовых содержаний цинка, кадмия и свинца в многокомпонентных объектах, для инверсионно-вольтамперометрического определения сульфид-ионов в содержаниях  $10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-7}$  М. Толстопленочный углеродсодержащий электрод был модифицирован наночастицами серебра и использован для определения иода в водах, пищевых продуктах и биологических жидкостях в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-7}$  М с коэффициентом корреляции 0,9985. Наночастицы золота и серебра, силикагеля с нанесенными на них ферментами, нанотрубки используются для электрохимического обнаружения биомолекул, включая ДНК в биосенсорах [13, 14]. На основе необычных электрохимических свойств наночастиц металлов создано поколение высокочувствительных сенсоров в анализе объектов окружающей среды и биологических жидкостей, бесферментные иммуносенсоры для медицинской диагностики на основе магнитных наночастиц [15-17].

Одной из необычных реализаций потенциометрии в XXI веке является создание мультисенсорных систем – «электронный язык» и «электронный нос» [18-20]. Созданию мультисенсорных систем способствовала объективная проблема электроанализа – ограниченность числа ионоселективных электродов и сложности создания новых высокоселективных сенсорных материалов, инициировавшие дальнейшие исследования в потенциометрии. Толчком

к созданию мультисенсорных систем была идея имитировать высокочувствительные способности органов обоняния и вкуса млекопитающих, устройство и механизм их функционирования которых были установлены новыми достижениями биологических исследований. В этих системах массив неселективных электродов (доходящий до 30 штук) позволяет определять химический состав анализируемого вещества в целом, а не компонентно.

Аналитический сигнал каждого из множества потенциометрических сенсоров является нелинейной функцией химического состава анализируемого вещества. Результат работы мультисенсорных систем – интегральная оценка комплекса потенциометрических сигналов в виде химического «образа» анализируемого вещества (жидкости, газа). Эти системы выполняют функцию «распознавания» разных жидких и газообразных сред и многокомпонентного количественного анализа неорганических и органических соединений. Для измерения аналитических сигналов набора электродов из благородных металлов, структурированных наночастицами используются различные методы – метод квадратно-волновой импульсной вольтамперометрии, циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования потенциала 0,1 в/с, метод газовой хроматографии. Появлению мультисенсорных систем способствовали последние достижения и в области хеометрики. Попытки хеометриков априорно установить зависимость потенциала от концентрации определяемых веществ различными математическими методами для обработки данных мультисенсорных систем оказались несостоятельными. В конечном счете, для качественного «распознавания» любого сложного вещества (например, бензина, наркотика) составляется его «образ» из ряда характерных аналитических сигналов набора большого числа сенсоров, полученного методами хеометрики компьютером. Отсюда можно опознать то или иное неизвестное вещество по стандартному образу этого вещества. Нет необходимости производить идентификацию каждого соединения этого сложного вещества, как обычно проводил-

ся анализ до создания мультисенсорных систем. Количественный же анализ вещества начинается с построения градуировочных зависимостей методами многомерных калибровок.

Мультисенсорные системы имеют ряд аналитических преимуществ:

- снижение пределов обнаружения вещества мультисенсорными системами по сравнению с аналогичными сенсорами, используемыми отдельно;

- более низкие погрешности одновременного количественного определения нескольких компонентов неселективными электродами по сравнению с массивами, включающими только высокоселективные электроды;

- возможность проводить потенциометрические измерения, не используя электрод сравнения. Измеряется разность потенциалов между всеми парами электродов в наборе;

- использование массивов электродов дает возможность значительного расширения круга анализируемых веществ или компонентов;

- в отличие от биологического языка «электронный язык» может работать в любых средах, в том числе опасных для живых существ;

- «электронный язык» может различать жидкости неизвестного состава без какой-либо предварительной информации о качественном и количественном составе образцов на уровне биологического языка;

- использование хеометрических методов позволяет решать принципиально новые задачи аналитической химии – распознавание образов, классификация сложных многокомпонентных объектов анализа без исследования их качественного и количественного состава.

В настоящее время мультисенсорные системы используются в пищевой, фармацевтической промышленности, медицине. Вероятно, в ближайшие годы в области применения мультисенсорных систем будет происходить бурный прогресс. Стоят задачи изучения механизма отклика сенсоров к различным аналитам, создания новых сенсорных композиций, разработки методик практического применения мультисенсорных систем для решения конкретных задач.

## Литература

- 1 Будников Г.К. Определение следовых количеств веществ как проблема аналитической химии // Соревский образ.ж. – 2000. – № 3. – С. 3.
- 2 Козловский М.Г. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1956. – 420 с.
- 3 Козловский М.Г., Зебрева А.И., Гладышев В.П. Амальгамы и их применение. – М.: Химия, 1971. – 356 с.
- 4 Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – С. 56.
- 5 Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды в вольтамперометрии, химии, биологии и медицине. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – С. 125.
- 6 Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными ультрамикроэлектродами. – М.: Наука, 1994. – 240с.
- 7 Брайнина Х.З., Шалыгина Ж.В., Стожко Н.Ю. Модифицированный толстопленочный электрод для определения электроположительных металлов / Тез. докл. Всеросс. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии». – Т. 2. – 2002. – С. 123.
- 8 Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.Н. Безртутный электрод для определения амальгамообразующих элементов методом инверсионной вольтамперометрии // ЖАХ. – 2003. – Т. 58. – № 10. – С. 1078-1084.
- 9 Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. – М.: Химия, 1972. – 192 с.
- 10 Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
- 11 Золотов Ю.А. Наноаналитика // ЖАХ. – 2010. – Т. 65. – № 12. – С. 1235-1236.
- 12 Штыков С.Н. О концепции наноаналитики // Тез.докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 1. – 307 с.
- 13 Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII. – № 2. – С. 92-112.
- 14 Абдуллин Т.И., Никитина И.И., Ишмухаметова Д.Г., Будников Г.К., Коновалова О.А., Салахов М.Х. Электроды, модифицированные углеродными нанотрубками для электрохимических ДНК-сенсоров // ЖАХ. – 2007. – Т. 62. – № 6. – С. 667-671.
- 15 Wang J., Li M., Shi Z., Li N., Gu Z. // Electroanalysis. – 2004. – V. 16. – P. 140.
- 16 Глазырина Ю.А., Козицина А.Н., Брайнина Х.З. Электрохимическое определение патогенных микроорганизмов в биологических и природных объектах на основе магнитных наночастиц // Аналитики России: Материалы 3 Всеросс. конф. с международным участием к 175-летию Д.И. Менделеева. – Краснодар, 2009. – С. 385.
- 17 Козицина А.Н., Брайнина Х.З. Электрохимические методы в бесферментных химических и иммуносенсорах // Аналитическая химия и школа молодых ученых. – Москва, 2010. Тез. докл. – М.: МИСиС, 2010. – С. 149.
- 18 Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык – система химических сенсоров для анализа водных сред // Росс.хим.журн. – 2008. – Т. LII. – № 2. – С. 101-112.
- 19 Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Наталья К. Ди., Амиго А.Д. Мультисенсорная система с использованием массива химических сенсоров и искусственных нейронных сетей («электронный язык» для количественного анализа многокомпонентных водных растворов) // Журн. прикл. химии, 1996. – Т. 69. – № 6. – С. 958-1185.
- 20 Кучменко Г.А., Лисицкая Р.П., Голованова В.А., Арсенова М.С. Обнаружение синтетических компонентов в пищевых матрицах с применением системы «пьезоэлектронный нос» // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. – № 4. – С. 352-359.

## References

- 1 Budnikov G.K. Determination of trace amounts of substances as a problem of analytical chemistry [*Opređenje sledovykh količestv veshchestv kak problema analiticheskoy khimii*]. Soros obraz. j. 2000. No. 3. P. 3.
- 2 Kozlowskiy M.G. Mercury and amalgams in electrochemical methods of analysis [*Rtut i amalgame v elektrokhimicheskikh metodakh analiza*]. Alma-Ata, 1956. 420 p.
- 3 Kozlowskiy M.G., Zebreva A.I. Gladyshev V.P. Amalgams and their application [*Amalgamy i ikh primeneniye*]. Moscow, 1971. 356 p.
- 4 Brainina K.Z., Neiman Y.Y., Slepushkin V.V. Contrail electroanalytical methods [*Inverzionnye elektroanaliticheskie metody*]. Moscow, 1988. P. 56.
- 5 Budnikov G.K., Yevtyugin G.A., Maystrenko V.N. Modified electrodes in voltammetry, chemistry, biology and medicine [*Modifitsirovannye elektrody v voltamperometrii, khimii, biologii i meditsine*]. Moscow, 2010. P. 125.
- 6 Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Murinov Y.I. Voltammetry with modified ultramicroelectrodes [*Voltamperometriya s modifitsirovannymi ultramikroelektrodami*]. Moscow, 1994. 240 p.
- 7 Brainina K.Z., Shalygina Z.V., Stozhko N.Y. Modified thick-film electrode for the determination of electropositive metals [*Modifitsirovannyi tolstoplenochnyi elektrod dlya opredeleniya elektropozhitelnykh metallov*]. Proceeding of Rus. Conf. "Actual problems of analytical chemistry". 2. 2002. P. 123.
- 8 Brainina K.Z., Stozhko N.Y., Aleshina L.V., Lipunova G.N. Mercury-free electrode for the determination of amalgam forming elements by the method of contrail voltammetry [*Bezrtutnyi elektrod dlya opredeleniya amalgameobrazuyushchikh elementov metodom inverzionnoy voltamperometrii*] *Journ. anal. chem.*, 2003. 58(10). P. 1078-1084.
- 9 Brainina K.Z. Contrail voltammetry of solid phases [*Inverzionnaya voltamperometriya tverdykh faz*]. Moscow, 1972. 192 p.
- 10 Brainina K.Z., Neiman Y.Y., Slepushkin V.V. Contrail electroanalytical methods [*Inverzionnye elektroanaliticheskie metody*]. Moscow, 1988. 240 p.

- 11 Zolotov Y.A. Nanoanalytics. [*Nanoanalitika*]. *Journ. anal. chem.* 2010. 65(12). P. 1235-1236.
- 12 Shtykov S.N. About the concept of nanoanalytics [*O kontseptsii nanoanalitiki*]. Proceedings of XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Volgograd, 2011. 1. 307 p.
- 13 Shtykov S.N., Russanova T.Y. Nanomaterials and nanotechnology in chemical and biochemical sensors: opportunities and applications [*Nanomaterialy i nanotekhnologii v khimicheskikh i biologicheskikh sensorakh: vozmozhnosti i oblasti primeneniya*]. *Rus. chem. journ.* 2008. LII (2). P. 92-112.
- 14 Abdullin T.I., Nikitina I.I., Ishmukhametova D.G., Budnikov G.K., Kononov O.A., Salakhov M.K. Electrodes modified by carbon nanotubes for electrochemical DNA sensors [*Elektrody, modifitsirovannye uglerodnymi nanotrubkami dlya elektrokhimicheskikh DNK-senzorov*]. *Journ. anal. chem.*, 2007. 62(6). P. 667-671.
- 15 Wang J., Li M., Shi Z., Li N., Gu Z. Electroanalysis. 2004. 16. P. 140.
- 16 Glazyrina Y.A.Y., Kozitsina A.N., Brainina K.Z. Electrochemical detection of pathogens in biological and natural objects on the basis of magnetic nanoparticles [*Elektrokhimicheskoe opredelenie patogennykh mikroorganizmov v biologicheskikh i prirodnnykh obektakh na osnove magnitnykh nanochastits*]. Russian Analysts: Proceedings of 3rd Rus. conf. with international participation dedicated to the 175<sup>th</sup> anniversary of D.I.Mendeleev. Krasnodar, 2009. P. 385.
- 17 Kozitsina A.N., Brainina K.Z. Electrochemical methods in enzyme-free chemical and immunosensor [*Elektrokhimicheskie metody v besfermentnykh khimicheskikh i immunosensorakh*]. Analytical Chemistry and the School of Young Scientists. – Moscow, 2010. Proceedings. Moscow: MISS, 2010. P. 149.
- 18 Vlasov Y.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M. Electronic tongue – a system of chemical sensors for the analysis of aqueous media [*Elektronnyi yazyk – sistema khimicheskikh sensorov dlya analiza vodnykh sred*]. *Rus. chem. journ.*, 2008. LII(2). P. 101-112.
- 19 Vlasov Y.G., Legin A.V., Rudnitskaya A.M., Natal K.D., Amiko A.D. Multisensor system using an array of chemical sensors and artificial neural networks (“electronic tongue” for the quantitative analysis of multi-component aqueous solutions) [*Multisensornaya sistema s ispolzovaniem massiva khimicheskikh sensorov i iskusstvennykh neironnykh setei (“elektronnyi yazyk” dlya kolichestvennogo analiza mnogokomponentnykh vodnykh rastvorov)*]. *Journ. of appl. chem.*, 1996. 69(6). P. 958-1185.
- 20 Kuchmenko G.A., Lissitskaya R.P., Golovanova V.A., Arsenova M.S. Detection of synthetic ingredients in food matrices using a system of “piezoelectron nose” [*Obnaruzhenie sinteticheskikh komponentov v pishchevykh matritsakh s primeneniem sistemy “pezelektronnyi nos”*]. *Journ. of anal. chem.* 2009. 64(4). P. 352-359.