аНа правах рукописи

Лямина Галина Владимировна

МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ – МЕТАЛЛ (СОЕДИНЕНИЕ МЕТАЛЛА) И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Томск – 2003

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и в проблемной научно-исследовательской лаборатории химии редкоземельных элементов Томского государственного университета

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Мокроусов Г. М.
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Колпакова Н. А., доктор химических наук, доцент Ковалева С. В.
Ведущая организация	Уральский государственный экономический университет

Защита состоится «____» марта 2003 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Томский государственный университет

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «_____» февраля 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент Слижов Ю. Г.

Актуальность темы исследования

Превращения веществ, в том числе при наложении электрического поля, на границе раздела твердое тело – жидкий электролит достаточно хорошо изучены и широко используются. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о превращениях металлов и их соединений на межфазной границе с твердым полимерным электролитом. В тоже время исследование этих процессов необходимо для решения задач, связанных с конструированием новых устройств элионики и химических источников тока с твердым электролитом, прогнозированием стабильности структур, предполагающих наличие непосредственного контакта между металлической поверхностью и полимером, созданием новых подходов и методов экспрессного неразрушающего исследования и анализа состава веществ, включая их поверхности. Изучение таких процессов позволило бы вместо жидких электролитов использовать в электрохимических методах исследования, в том числе в вольтамперометрии (ВА), твердые полимерные электролиты, что способствовало бы автоматизации ВА, а также проведению анализа с минимальным расходом реагентов. Кроме того, такой подход позволяет осуществлять «сухой» (без использования жидких реагентов) отбор пробы, проводить анализ без разрушения объекта и значительного воздействия на исходный состав поверхности.

Физические методы исследования и анализа различных веществ, в том числе их поверхности, как правило, имеют сложное аппаратурное оформление, высокую стоимость и не позволяют проводить экспрессное исследование по месту нахождения объекта. В связи с этим проблема неразрушающего экспрессного контроля различных объектов на содержание металлов и их соединений остается весьма актуальной. Не последнее место здесь занимают достаточно дешевые и простые в аппаратурном оформлении ВА методы. Они уже более 40 лет успешно используются для исследования и анализа основы и поверхности различных объектов на содержание металлов и их окисленных форм. Замена традиционных жидких растворов, используемых при пробоподготовке и исследовании состава веществ, на твердый ионопроводящий полимер может способствовать существенному развитию вольтамперометрических методов исследования и анализа.

Цель работы: выявить основные закономерности превращений, протекающих в отсутствии и при наложении электрического поля, на межфазной границе металл (соединение металла) – твердый электролит на основе метакрилатсодержащего полимера; разработать новый метод экспрессного «сухого» отбора пробы металлов и вольтамперометрического исследования фазового и элементного состава металлсодержащих объектов с применением ионопроводящего полимера.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

- Изучить сорбционную способность ионопроводящих композиций по отношению к металлам (на примере Cu, Pb, Ag, Sn, Cd) и их соединениям в зависимости от внешних (температура, электрическое поле и время проведения процесса) и внутренних (состав и свойства композиции) факторов. Исследовать возможность повышения эффективности перехода металла с поверхности анализируемого образца в полимерную матрицу за счет введения в нее комплексообразователей, изменения состава и соотношения компонентов ионопроводящей полимерной композиции.

- Исследовать возможности применения сорбционной способности ионопроводящих композиций для неразрушающего “сухого” отбора и концентрирования пробы, а также определения основного состава металлических объектов посредством ВА с использованием данной композиции в качестве индикаторного электрода (датчика).

- Изучить электрохимические превращения ряда металлов и их соединений на межфазной границе с ионопроводящими композициями на основе полиметакрилатов; найти оптимальный состав твердого полимерного электролита, позволяющий проводить окисление / восстановление металлов и их соединений без протекания сопутствующих химических реакций.

- На примере меди и ее окисленных форм разработать ВА метод с использованием твердого полимерного электролита вместо жидкого, для нахождения фаз металла в различных объектах, включая их поверхность.

Научная новизна

Впервые на примере Cu, Pb, Ag, Sn, Cd изучены процессы, протекающие в отсутствии и при наложении внешнего электрического поля на межфазной границе металл (соединение металла) – ионопроводящая твердая композиция на основе метакрилатсодержащего полимера, соли щелочного металла и растворителя.

Доказано протекание сорбции полимером металлов с поверхности твердых объектов при непосредственном контакте. Показана возможность использования этого процесса для неразрушающего отбора и концентрирования пробы металлов с поверхности с помощью ионопроводящей полимерной композиции. На этой основе предложен новый вариант исследования элементного состава металлических и металлсодержащих объектов, основанный на отборе пробы с поверхности посредством ионопроводящей полимерной композиции и последующей ВА идентификацией металлов, в том числе с использованием полимера в качестве индикаторного электрода (датчика).

Впервые на примере меди и ее окисленных форм изучены процессы электрохимического окисления / восстановления соединений металлов на границе с полимерным метакрилатсодержащим электролитом. Получены селективные сигналы для ряда соединений меди. На этой основе предложен новый вариант ВА исследования и анализа поверхности различных объектов на содержание металлов и их окисленных форм без значительного изменения в процессе анализа исходного состояния поверхности.

Практическая значимость

Результаты работы могут быть использованы при разработке электродных систем для устройств элионики, химических источников тока. Проведенные исследования позволяют предложить новые методики экспрессного контроля фазового состава поверхности металлсодержащих объектов (порошков, покрытий, сплавов и др.) без значительного изменения исходного состояния поверхности, что подтверждено соответствующими актами об использовании полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту

Установленные зависимости сорбционной способности твердых ионопроводящих полиметакрилатных композиций по отношению к металлам (Cu, Pb, Ag, Sn, Cd) при их непосредственном контакте от параметров: состава, температуры и времени сорбции.

Основные отличия электрохимических превращений окисленных форм метала (на примере соединений меди) на межфазной границе с твердым полиметакрилатным и жидким электролитом.

Метод экспрессного отбора пробы и вольтамперометрического исследования состава сплавов и идентификации следовых количеств металлов на поверхности объектов с использованием ионопроводящей полимерной композиции.

Новый вариант метода вольтамперометрического исследования и анализа фазового состава поверхности металлсодержащих объектов, заключающийся в использовании твердого ионопроводящего полимера вместо жидкого электролита.

Апробация работы Результаты работы представлены на Международных конференциях: Instrumental methods of analysis (IMA -2001) (Греция, 2001), Физико-химия ультрадисперсных (нано)систем (Томск, 2002) и Функционализированные материалы синтез, свойства, применение (Киев, 2002); на Международных симпозиумах: Контроль и реабилитация окружающей среды (Россия, Томск, 1998) и Теория электроаналитической химии и инверсионной вольтамперометрии (ТЭАХ и ИВ-2000) (Россия, Томск, 1998); на Всероссийских конференциях: Экоаналитика-98 (Краснодар, 1998),, Электрохимические методы анализа (ЭМА-99) (Москва, 1999), Химия поверхности и нанотехнология (Хилово, 1999), Экоаналитика-2000

(Краснодар, 2000), Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды (Горно-Алтайск, 2000) и Новые неорганические материалы и химическая термодинамика (Екатеринбург, 2002). Автор является лауреатом конкурса Академии наук ВШ за лучшую научную работу среди молодых ученых высших учебных заведений России (2001).

Структура и объем работы Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включая 46 таблиц и 42 рисунка; состоит из введения, 4 глав, списка используемой литературы, включающего 128 наименований и приложения.

Методы получения ионопроводящих полимеров; схема этапов исследования межфазных превращений в системе полимерный электролит – металл (соединение металла)

В работе использованы разработанные в проблемной НИЛ химии редкоземельных элементов полимерные электролиты (заявка на патент 2000 129845 от 30.11.2000 г.) и ионопроводящая композиция на основе сополимера метилметакрилата (ММА) с акрилонитрилом (АН) (состав найден автором в процессе выполнения данной работы). Полимерные композиции получали термической полимеризацией в блоке с перекисью бензоила (0,1 мас.% от смеси исходных мономеров); время, температура полимеризации и условия получения пленок представлены в таблице 1.

Таблица 1

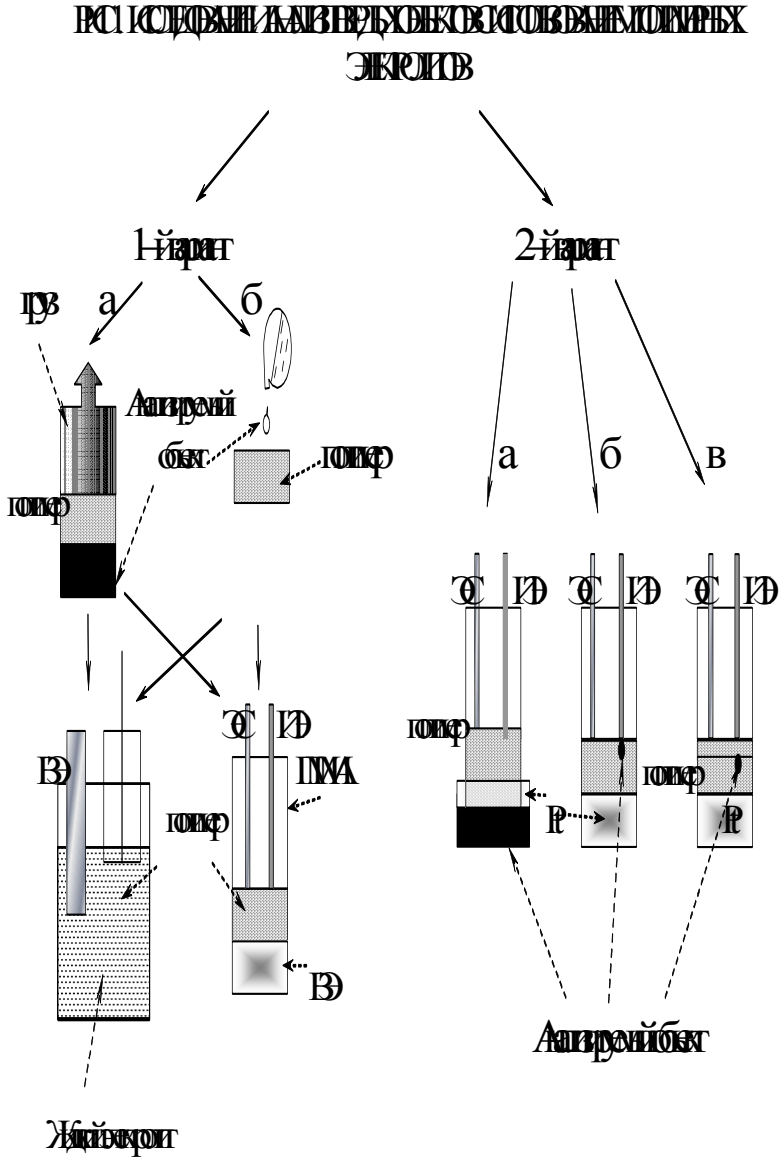
Составы и условия получения метакрилатсодержащих пленок

№	Исходный полимеризуемый состав	Условия		Метод получения пленок
		t, ч	T,°C	
1	Раствор CF_3COOM (где M - K, Li, Na, *Ссоли* = 1÷6 моль/кг) в ММА (МПММА)	4	40	Центрифугирование раствора полимерной композиции в этиловом эфире уксусной кислоты (ЭА) на фторопластовой подложке.
2	ММА и АН (1М:1М)	5	70	Центрифугирование раствора сополимера и CF_3COOM в смеси ЭА и диметилформамида (ДМФА) на фторопластовой подложке
3	ММА: метакрилат калия (МАКК):полиэтиленгликоль (ПЭГ) – 50 : 25: 25 мас%	8	60	Термопрессование между двумя фторопластовыми пластинами при 80 °C
4	То же – 70:15:15 мас%	8	60	То же
5	ММА:ПЭГ:МАКК:ДМСО: CF_3COOLi – 30:15:15:30:10 мас%	9	60	То же

Для ряда исследований в состав № 3 вводили органический комплексообразователь (дитизон, сульфарсазен или купрон) в количестве 2 мас. %.

Электрическую проводимость полимерных электролитов измеряли между двумя платиновыми электродами с помощью универсального измерителя LRC E7-11. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Спекорд М-80 в диапазоне 4000-400 $см^{-1}$.

Электрохимические исследования и регистрацию вольтамперограмм проводили с использованием полярографа ПУ-1. Основные этапы выполнения работы и схемы представлены на рис. 1.



Экспериментальная часть. Сорбция ионов щелочных металлов полимерами толщиной 0,1–0,2 мм

1. Сорбция ме

ди полиметилметакрилатом (ПММА), модифицированным трифторацетатом щелочного металла

Изучено влияние ионов щелочных металлов (природа, содержание) и воды, содержащихся в модифицированном ПММА на сорбционную способность полимера. Сорбция металла исследована на примере системы медная пластина–МПММА. Их контакт с полимером обеспечивали механическим прижимом, время контакта – 20 минут. Количество

перешедшей на поверхность полимерной композиции меди определяли посредством неразрушающего ВА метода с ртутным (амальгамным) электродом. Перед проведением сорбции часть полимерных образцов выдерживали в эксикаторах с влажностью (ω) 47, 58, 80% в течение суток. Содержание воды в них при этом возрастало в соответствии с увеличением CF_3COOK, CF_3COONa, CF_3COOLi в полимере и влажностью среды от 2,3 до 6,5, 2,5 до 8,3 и от 3,5 до 13,8 (масс. %).

Обнаруженная зависимость содержания меди, сорбированной полимером от вида катиона щелочного металла (рис. 2), возможно, объясняется различием ионных радиусов Li^+, Na^+ и K^+: по мере увеличения последнего экранируется положительный заряд ядра. Это приводит к ослаблению связи иона с боковыми звеньями полимерной матрицы и увеличению количества свободных функциональных групп ($^-$O=C), способных сорбировать медь.

Количество меди, сорбированной полимером возрастает при увеличении содержания вводимой в него соли металла и воды (рис. 3). При выдержке образцов МПММА во влажной среде зависимость содержания меди, сорбированной полимером от вида катиона щелочного металла обусловлена различием не только ионных, но и гидратированных радиусов. Из данных приведенных на рис. 2 следует, что наиболее эффективный сорбент МПММА с CF_3COOK.

После контакта с медью на ИК-спектре полимера наблюдается расширение полосы поглощения, характерной для воды (ν=3500см$^{-1}$), сорбированной ионами щелочных металлов и исчезает ее расщепление, свидетельствующее о наличии водородных связей между молекулами воды. Из этого можно предположить, что сорбированная МПММА медь находится в полимере преимущественно в виде аквакомплекса.

Для более точной оценки количества меди, переходящей в полимер, определение проводили весовым методом по изменению массы последнего. За семь суток сорбции в МПММА с CF_3COOK (5 моль/кг), с поверхности медной пластины площадью 1 см^2 переходит 0,0011 г меди (12 мкм). Следовательно, за 20 минут с анализируемого объекта «стравливается» слой толщиной около 40 нм.

Механизм перехода меди в МПММА, возможно, связан с возникновением разности потенциалов на межфазной границе

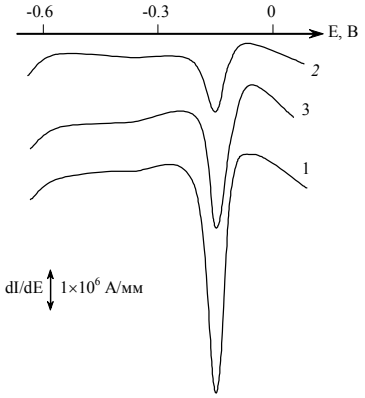


Рис. 2. Вольтамперограммы сорбированной МПММА меди, полученные с помощью амальгамного электрода. Полимер содержит CF3COOK (1), Na (2), Li (3)

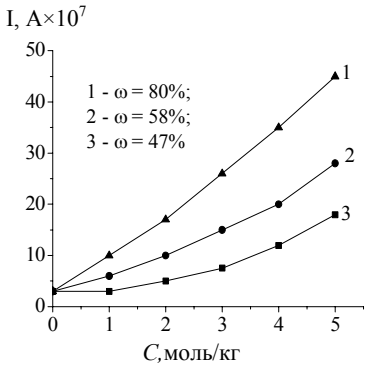


Рис. 3. Величины ВА сигнала меди, сорбированной МПММА с различным содержанием CF_3COOK. Определение проводили с помощью амальгамного электрода.

полимер|исследуемый образец, что подтверждается наличием электродвижущей силы в системе Cu|МПММА|Pt.

2. Сорбционные процессы на границе раздела металл (соединение металла) – модифицированный комплексообразователем сополимер метилметакрилата и метакрилата калия

Для управления процессом перехода металла в полимерную матрицу (селективность, скорость и др.), в нее обычно вводят различные

комплексообразователи. Композиция МПММА не является для этого перспективной системой, так как помимо плохой проводимости введение даже небольших количеств комплексообразователя приводит к фазовому расслоению. Нами предложено использовать сетчатую полимерную матрицу на основе сополимера ММА с МАКК, модифицированную ПЭГ. В табл. 2 приведены потенциалы окисления металлов, сорбированных данной системой при контакте с модельными объектами (пластинами чистых металлов); ВА определение проводили в ячейке, представленной на рис. 1 (первый вариант, а). Видно, что полимер сорбирует практически все исследуемые металлы.

На рис. 4 представлены типичные циклические вольтамперограммы этой полимерной композиции. Видно, что введение комплексообразующих добавок не оказывает значительного влияния на величину аналитического сигнала, исключая дитизон, но приводит к смещению величины потенциала восстановления свинца и меди. Этот факт может быть использован при совместном определении нескольких металлов для улучшения селективности.

Таблица 2

Результаты ВА определения металлов, сорбированных полимерной композицией ММА-МАКК-ПЭГ-комплексообразователь

Объект	Комплексообразователь	E, В	Определяемый металл
Ag- пластина	Сульфарсазен	0, 60	Ag
Cu - пластина	Сульфасазен Дитизон	0,06 0,08	Cu Cu
Pb - пластина	Сульфарсазен	-0,50	Pb
Sn - пластина	Дитизон	- 0,60	Sn
Zn - пластина	Дитизон	-0,75	Zn

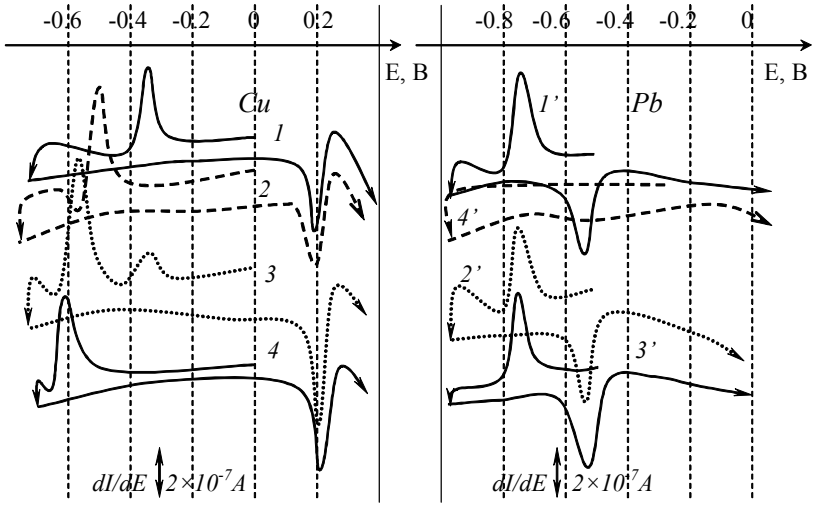


Рис. 4. Дифференциальные вольтамперограммы, полученные на фоне полимерного электролита ММА-МАКК-ПЭГ (1,1'), ММА-МАКК-ПЭГ модифицированного сульфарсазеном (2,2'), дитизоном (3,3'), купроном (4, 4'), после их контакта с пластинами Cu и Pb.

Сплав Вуда	- Сульфарсазен Дитизон	-0,5 -0,5; -0,82 -0,6; -0,84	Pb Pb, Cd Pb, Cd
Сплав Cu -Zn– Al	- сульфарсазен	0,06; -0,75 0,05	Cu, Zn Cu
Сплав Cu – Zn - Ni	- сульфарсазен	0,06; -0,75 0,06	Cu, Zn Cu

Таблица 3

Влияние температуры на переход меди и свинца с поверхности в модифицированный комплексообразователем ионопроводящий сополимер ММА-МАКК-ПЭГ; n=6, $r_{табл.}$= 0,81

Объект	модификатор	|r|	Зависимость I = f (10^{-2}/T)	E_a, кДж/моль
Cu - пластина	-	0,94	I = (32 ± 5) – (91 ± 10) ×(10^{-2}/T)	76 ± 8
	Сульфарсазен	0,92	I = (35 ± 7) – (105 ± 23) × (10^{-2}/T)	-
	Дитизон	0,98	I = (32 ± 3) – (94 ± 6)× (10^{-2}/T)	78 ± 5
Pb - пластина	-	0,82	I = (26 ± 7) – (69 ± 24) × (10^{-2}/T)	-
	Сульфарсазен	0,91	I = (28 ± 5) – (73 ± 16)× (10^{-2}/T)	-
	Дитизон	0,74	I = (25 ± 5) – (69 ± 4)× (10^{-2}/T)	57 ± 3
Сплав Вуда |Pb|	-	0,96	I = (27 ± 3) – (71 ± 10)× (10^{-2}/T)	-
	Сульфарсазен	0,84	I = (25 ± 3) – (68 ± 10) × (10^{-2}/T)	-
	Дитизон	0,96	I =(21 ± 2) – (72 ± 6) ×(10^{-2}/T)	60 ± 5

Исследовано влияние температуры на эффективность перехода металла (на примере Cu и Pb) в сополимерную матрицу; в табл. 3 приведены кажущиеся энергии активации, рассчитанные из этих зависимостей. Судя по ее величине можно предположить, что процесс перехода металла в данный сополимер контролируется преимущественно химическими реакциями на границе раздела фаз.

3. Применение метакрилатсодержащих полимерных электролитов в качестве пробоотбирающей системы и ВА датчика вещества

Для создания экспрессных методов исследования и анализа твердых веществ целесообразно совмещать стадии отбора и индикации веществ. С этой целью изучена возможность использования составов № 1, 3, 4 не только в качестве сорбирующей (пробоотбирающей и концентрирующей) системы, но и в качестве датчика (индикатора) вещества.

Объектами исследования служили прессованные модельные композиции оксидов меди, свинца и кадмия с инертным связующим (MgO), пропитанные раствором фонового электролита. ВА определение металлов, перешедших на электрод, проводили в 3-х электродной ячейке (вспомогательный электрод – графит, электрод сравнения – хлоридсеребряный).

Плохая электрическая проводимость МПММА не позволяет использовать его в качестве электрода. Электрическая проводимость может быть повышена путем использования специальных приемов при изготовлении электродных систем:

1. *Импрегнирование спектрально-чистого графита МПММА*

Найдено, что при концентрации CF_3COOM в полимере, использованном

Найдено, что при концентрации CF_3COOM в полимере, использованном для импрегнирования графита, более 3 моль/кг, количество перешедшей на поверхность электродной системы меди значительно больше (рис. 5), чем на графитовый электрод, пропитанный парафином (ППГЭ). Использование последнего предложено для неразрушающей ВА Шольцем с сотр. Воспроизводимость полученных результатов менялась от 7 до 41%. На рис. 6 приведены результаты исследования сорбции меди из смеси CuO с MgO; отбор и концентрирование пробы проводили при наложении внешнего электрического поля. Видно, что на поверхности графитового электрода (ГЭ), импрегнированного полимерной композицией, сорбируется большее количество металла, чем на ППГЭ.

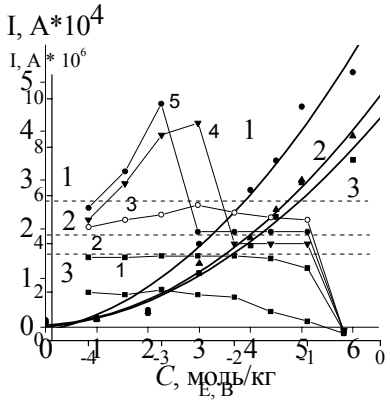


Рис. 5. Значения токов окисления меди (3), свинца (2) и кадмия (1) с поверхности электродов при наложении внешнего электрического поля. 1 - ППГЭ (0.1М KCl), 2 - ППГЭ (ЭГ); 3 - электрод с пленкой, ПММА+CF_3COONa (фон 0.1М KCl), 4 - -//- (фон ЭГ); 5 -электрод с пленкой ПММА+CF_3COOK (фон ЭГ).

2. *Нанесение МПММА в виде тонкой пленки на поверхность графита* Выяснено, что эффективная концентрация соли в ПММА должна составлять не менее 3 моль/кг, так как при меньшем содержании CF_3COOM сопротивление полимерных пленок велико (> 10^4 Ом). Однако при ВА определении металлов в водных растворах электролитов с использованием МПММА с большим содержанием трифторацета металла, полимерная пленка сорбирует воду и после проведения 2 – 3 опытов отслаивается от подложки. Поэтому опробована возможность использования неводного раствора фонового электролита.

Исследована зависимость высоты пика тока окисления анализируемого металла, перешедшего на графитовый электрод с полимерной пленкой от времени и величины электрического поля, накладываемого на систему в процессе отбора пробы (рис. 1, второй вариант, *а*). Оптимальное время отбора и концентрирования пробы при использовании соответственно 0,1М водного раствора KCl и раствора 0.1М NH_4Cl в этиленгликоле составило 15 и 30 минут. Характер зависимости I = f ($E_э$) для ППГЭ и для электрода с пленкой МПММА (в случае использования водного раствора электролита) имеет классический характер (кривые с насыщением) (рис. 7). В случае применения неводного фона после участка насыщения сигнал увеличивается при достижении величины потенциала восстановления щелочного металла (рис. 7, кривые *4, 5*). Это можно объяснить увеличением градиента концентрации щелочного металла в объеме пленки и соответствующим уменьшением толщины диффузионного слоя.

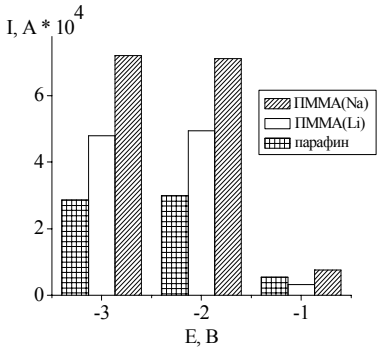


Рис. 6. Высоты пиков тока окисления меди, полученные на фоне 0.1М KCl с помощью ГЭ, пропитанного различными веществами, после отбора пробы (15 минут) с CuO-MgO в условиях внешнего электрического поля. C_{Cu} = 0.0159 г/г общей смеси.

Для электродной системы графит/пленка модифицированного ПММА, минимальные определяемые содержания меди, свинца и кадмия в прессованных композициях составили соответственно 0.0084, 0.0028 и 0.0015 г/г общей смеси. При проведении отбора пробы с наложением электрического поля эти величины уменьшаются на 2-3 порядка.

Исследование возможности применения в качестве единой пробоотбирающей и индикаторной системы полимерной композиции на основе сополимера ММА с МАКК и ПЭГ показали, что высокая проводимость позволяет использовать их в качестве фоновых электролитов вместо жидкости.

С применением рассмотренных полимеров проведена ВА идентификация металлов в реальных объектах, предоставленных экспертно -

криминалистической лабораторией УВД г. Томска. Показана возможность идентификации состава монетных сплавов. Полученные результаты подтверждены с помощью рентгено-люминисцентного анализа. На рис. 8 представлены результаты исследований образцов пороха на содержание примесей металлов. Анализ проводили по схеме (рис. 1, первый вариант, *а*). Видно, что полученные сигналы имеют существенные отличия для разных образцов. Правильность результатов подтверждена ВА методом с ртутным электродом.

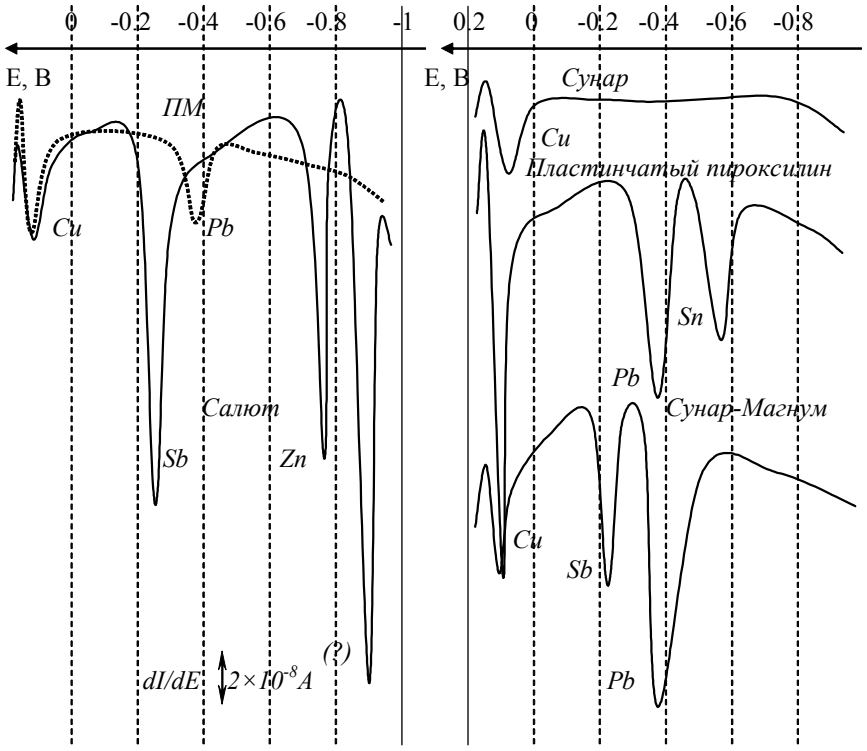


Рис. 8. Дифференциальные вольтамперограммы, полученные с помощью Pt-электрода на фоне полимерного электролита ММА-МАКК-ПЭГ, после контакта последнего с образцами пороха.

Ионопроводящие электролиты на основе наполненного сополимера являются более эффективными материалами для неразрушающего отбора и анализа металлов, так как позволяют идентифицировать следовые количества веществ (являются более эффективными сорбентами), сократить время анализа, проводить отбор и идентификацию пробы с использованием одного и того же электрода.

4. Электрохимические превращения на границе раздела металл (соединение металла) - твердый электролит на основе метакрилатсодержащего полимера и возможности применения этой системы для исследования фазового состава объектов

Превращения металлов и их соединений при наложении внешнего электрического поля чувствительны к структуре поверхности, к энергии связи металлов в различных окисленных формах и др., поэтому без предварительного исследования межфазных превращений, протекающих при наложении на систему внешнего электрического поля, невозможна разработка методик ВА исследования и идентификации сигнала.

Для исследования процессов электрохимического окисления /восстановления веществ использовали полимерные ионопроводящие пленки различного состава (табл. 1). Показано, что исследование электрохимического поведения металлсодержащих объектов на границе раздела с МПММА, затруднено из-за недостаточной проводимости данных систем, особенно в случае объектов с близкими значениями потенциалов восстановления. Например, оксиды меди (I, II) восстанавливаются практически одновременно. Введение в МПММА растворителей, с высокой диэлектрической проницаемостью не дало ощутимых преимуществ. Составы № 4 и 5 обладают достаточной проводимостью, но в то же время активны по отношению к металлам и их окисленным формам, что приводит к протеканию сопутствующих химических реакций и делает их в плане селективности похожими на жидкие электролиты. Проведение селективного электрохимического восстановления различных форм меди возможно с применением полимерной композиции № 3.

На рис. 9 представлены типичные вольтамперограммы, характеризующие электрохимические превращения меди на межфазной границе с полимерным электролитом № 3. Для оксидов меди (I, II) получены селективные отклики (различные потенциалы восстановления) при совместном присутствии и сигнал поверхностного карбоната меди, что практически невозможно в жидком электролите.

Результаты ВА исследования поверхности ряда объектов с использованием состава № 3 в качестве фонового электролита представлены в таблице 4. Результаты анализа подтверждены методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии.

Таблица 4

Результаты ВА анализа медьсодержащих объектов

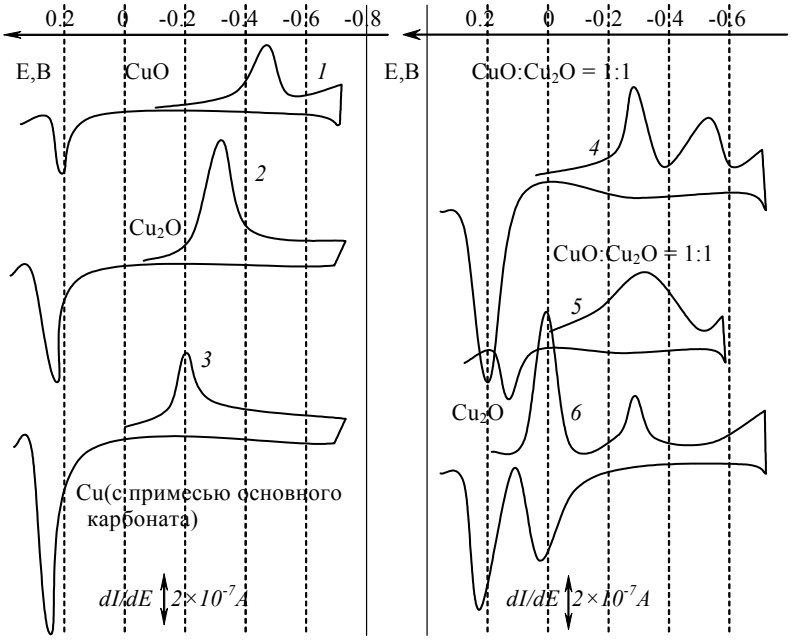


Рис. 9. Дифференциальные циклические вольтамперограммы, полученные в системе соединение меди (угольный порошок)|ПММА-МАКК-ПЭГ|графит (1-4), ПММА-CF_3COOK (5), ПММА-МАКК-ПЭГ-ДМСО- CF_3COOLi (6)

Анализируемый объект	Фазовый состав поверхности
НРЧ меди, полученные методом электрического взрыва в атмосфере CO_2	Cu_2O:Cu с примесью основного карбоната = 2:1
То же, в атмосфере Ar	Cu_2O:Cu = 3,4:1
- // - , в атмосфере N_2	Cu_2O:Cu с примесью основного карбоната = 2,6:1
- // -, в атмосфере Ar + O_2	CuO:Cu_2O:Cu с примесью

	основного карбоната = 1,6:2,4:1
НРЧ меди, полученные в процессе отжига полимера, с предварительно восстановленным в нем металлом при 400 °С	CuO
НРЧ меди, полученные в процессе отжига полимера, с предварительно восстановленным в нем металлом при 300 °С	CuO, Cu с примесью основного карбоната
Cu-катализатор, обработанный в атмосфере O_2 при 150 °С	CuO, Cu с примесью основного карбоната
То же при 250 °С	Cu_2O
То же при 350 °С	CuO, Cu_2O, Cu с примесью основного карбоната

Представляло интерес рассмотреть, можно ли улучшить селективность ВА сигнала путем увеличения электрической проводимости полимерных электролитов. Для этого была предпринята попытка создания нового полимерного электролита на основе сополимера метилметакрилата с

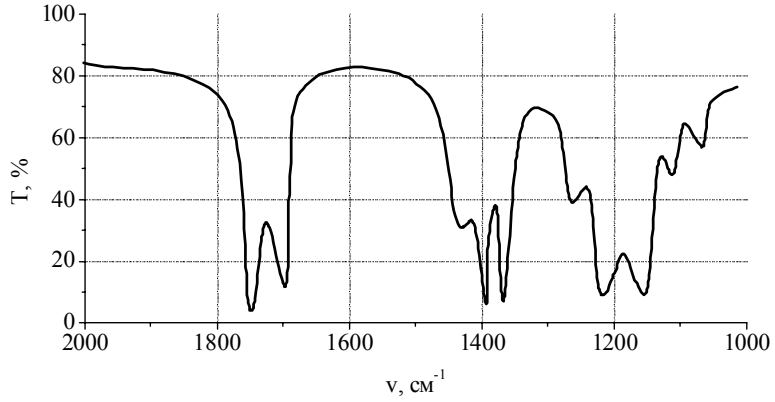


Рис. 10. ИК-спектр пленки сополимера ММА с АН. Толщина 0,03 мм

акрилонитрилом (состав №2, табл. 1). ИК–спектр данного материала представлен на рис.10. Видно, что, помимо основного компонента – сополимера ММА-АН, в нем содержится большое количество ДМФА, а

Данные получены д.х.н. Борониным А. И. в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск.

более летучий ЭА отсутствует. Удерживание данным сополимером большого количества молекул ДМФА создает перспективы для введения в него солей щелочных металлов и комплексообразователей. Опробовано использование ряда электролитов и оптимальные результаты получены для лимонной кислоты и трифторацетата калия. Образцы, содержащие CF_3COOK, обладают лучшей проводимостью ($R \sim 10^3$ Ом) в сравнении с лимонной кислотой ($R \sim 10^4$ Ом).

На данном полимерном электролите (состав № 2) электрохимическое восстановление меди из Cu_2O наблюдается при потенциале -0,4 В, а из CuO при -0,6 В. Таким образом этот электролит позволяет проводить процессы элекрохимического восстановления более селективно, чем ММА-МАКК-ПЭГ.

Исследование превращений на межфазной границе металл (соединение металла) – твердый ионопроводящий полимер дает возможность проведения электрохимических измерений по аналогии с прижимной ячейкой с жидким электролитом. Преимущества предлагаемого варианта ВА – возможность анализа непроводящих объектов любой формы и размера, отсутствие необходимости в герметизации электролита – создают предпосылки для автоматизации электрохимических измерений.

Выводы

1. Полиметилметакрилат, модифицированный трифторацетатами щелочных металлов, способен сорбировать металл с поверхности объекта при непосредственном контакте. На примере меди показано, что увеличение концентрации соли (особенно калия) и воды в полимерной матрице повышает эффективность перехода металла в полимер. Лучшей сорбционной способностью обладают композиции на основе сетчатого сополимемера метилметакрилата и метакрилата калия, модифицированного солями металлов и полиэтиленгликолем.

2. Установлено (на примере Cu и Pb), что введение в ММА - МАКК - ПЭГ органических комплексообразователей (купрона, дитизона, сульфарсазена) не оказывает существенного влияния на процесс перехода металла в полимер, но приводит к смещению величины потенциала восстановления свинца и меди. Увеличение температуры повышает эффективность перехода металла в полимерную систему. По величине кажущихся энергий активации предположено, что процесс перехода металла в данную систему контролируется преимущественно химической реакцией.

3. На примере сорбции металлов из MO-MgO, где M – медь, свинец, кадмий, показано, что нижний предел обнаружения металлов составляет порядка 10^{-3} г/г смеси; наложение внешнего электрического поля при отборе пробы позволяет понизить его на 2-3 порядка.

4. Доказано, что исследованные ионопроводящие полимеры можно использовать для «сухого» (без использования жидких растворов) отбора и концентрирования пробы металлов. На этой основе предложен вариант метода ВА идентификации состава металлических сплавов (обоснование проведено на примере меди, свинца, кадмия, олова и серебра), заключающийся в использовании твердого ионопроводящего полимера в качестве единой пробоотбирающей и индикаторной системы (электрода или фонового электролита).

5. Изучено электрохимическое поведение оксидов меди (I, II) на границе раздела с различными твердыми электролитами: ММА-МАКК-ПЭГ, ММА-АН-ДМФА-CF_3COOK, ПММА-CF_3COOM и ММА-МАКК-ПЭГ-ДМСО-CF_3COOLi. Показано, что электрохимическое восстановление меди из оксидов I и II на границе раздела с полимерными композициями ПЭГ-ММА–МАКК (1:0,5:0,5) и ММА-АН-ДМФА-CF_3COOK проходит при различных значениях потенциала (селективно) и не наблюдается сопутствующих химических реакций.

6. Предложен вариант ВА метода для неразрушающей идентификации фазового состава металлсодержащих объектов, включая их поверхность, заключающийся в использовании твердого ионопроводящего полимера в качестве фонового электролита. Предложенный подход более универсален по сравнению с электрохимическими измерениями в прижимной ячейке с жидким электролитом.

7. Показана возможность применения этого метода для исследования поверхности реальных объектов: НРЧ меди, медных катализаторов, медных покрытий силикатных стекол. Результаты подтверждены методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной спектроскопии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Отбор пробы металлов с поверхности различных объектов окружающей среды модифицированным полиметилметакрилатом // Экоаналитика-98: Тез. докл. III Всероссийской конф. − Краснодар, 1998. С. 330-331.

2. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Разработка твердых электродов для вольтамперометрии на основе углеродных материалов, модифицированных раствором солей металлов в полиметилметакрилате // Экоаналитика-98: Тез. докл. III Всероссийской конф. − Краснодар, 1998. С. 92

3. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Контактный вольтамперометрический экспресс-метод исследования и анализа

поверхности различных объектов: новые подходы // Контроль и реабилитация окружающей среды: Тез. докл. Межд. симп. − Томск, 1998. С. 108
4. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Применение пленок модифицированного полиметилметакрилата в качестве сенсора для вольтамперометрического определения металлов // Электрохимические Методы Анализа (ЭМА-99): Тез. докл. Всероссийской конф. − Москва, 1999. С. 142
5. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Вольтамперометрический экспресс-метод исследования и анализа поверхности на содержание металлов и их соединений // Химия поверхности и нанотехнология: Тез. докл. Всероссийской конф. − Хилово, 1999. С. 101
6. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. Электрод на основе модифицированных полиметакрилатов для вольтамперометрического определения металлов // Экоаналитика-2000: Тез. докл. lV Всероссийской конф. − Краснодар, 2000. С. 75
7. Mokrousov G., Knyazeva E., Lyamina G. Application of films modified polymethilmethacrilate as a sensor for voltammetric determination of metal // International meeting on chemical sensors: Abstr. of Int. conf. − Switzerland, 2000. P. 156
8. Князева Е. П., Мокроусов Г. М., Трушина Е. А., Лямина Г.В. и др. Применение вольтамперометрического метода с единым пробоотбирающим и индикаторным амальгамным электродом в криминалистике. // Теория электроаналитической химии и инверсионной вольтамперометрии (ТЭАХ и ИВ-2000): Тез. докл. симп. − Томск, 2000. С. 21
9. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В., Зайцева А. А. Неразрушающий вольтамперометрический метод исследования и анализа поверхности различных объектов на содержание металлов. // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. конф. − Новосибирск, 2000. С. 67
10. Мокроусов Г.М., Князева Е.П., Лямина Г.В. и др. // Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды: Тез. докл. конф. − Горно-Алтайск, 2000. С. 59.
11. Lyamina G., Knyazeva E., Mokrousov G. at all Voltammetric sensor for analysis of the copper phases on surface based on a modified polymethylmethacrylate // Instrumental methods of analysis (IMA -2001): Abstr. of Int. confer. − Greece, 2001. P. 154.
12. Мокроусов Г. М., Князева Е. П., Лямина Г. В. и др. Применение метакрилатсодержащих полимеров для вольтамперометрического определения фаз меди на поверхности // Химия и химическое материаловедение: Сб. науч. тр. под ред. Марьянова Б. М. − Томск: Изд-во Том. госуниверситета, 2001. − С. 48 -52.
13. Лямина Г. В., Маханько М. В., Князева Е. П. и др. Применение полимерных электролитов для неразрушающего ВА анализа нанопорошков меди и железа // Физико-химия ультрадисперсных (нано)систем: Материалы VI Всероссийской (Межд.) конф. − Томск: Изд-во М.: МИФИ, 2002. С. 303
14. Изаак Т. И., Мокроусов Г. М., Криворотов Н. П., Лямина Г. В. и др. Вольтамперометрия гель-электролитов на основе метакрилового сополимера // Электронная промышленность. − 2002. − № 3. − С. 297-302.
15. Лямина Г. В., Маханько М. В., Изаак Т. И. и др. Применение ионопроводящих полимеров для неразрушающего фазового и элементного анализа твердых объектов // Функционализированные материалы: синтез, свойства, применение: Тез. докл. Межд. конф. – Киев, 2002. С. 312
16. Шульпеков А., Лямина Г., Маханько М. и др. Неразрушающий вольтамперометрический анализ тонких пленок меди // Новые неорганические материалы и химическая термодинамика: Тез. докл. II семинара СО РАН и УрОРАН. − Екатеринбург, 2002. С. 233