

УДК 543.257.2

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ АНАЛИЗА СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Д. А. КНЯЗЕВ, В. А. БУРАХТА**

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Установлено, что полупроводниковые электроды из кремния, германия, стеклоуглерода и карбида кремния после электрохимической обработки приобретают линейную электродную функцию на дитиокарбаматы и пригодны для точного потенциометрического титрования серусодержащих пестицидов.

Известно, что электрохимические свойства электродов в значительной степени зависят от предварительной механической, химической и электрохимической обработки их поверхности. Такой способ модификации нашел широкое распространение в потенциометрии. Путем направленного химического воздей-

ствия на электроды 1-го рода [2, 4], мембраны ионоселективных электродов [5, 6] или мембраны электродов из углеродсодержащих материалов [3, 7] удается изменять их функции и расширять рабочие концентрационные диапазоны функционирования электродов.

В настоящей работе изложены ре-

зультаты химической модификации полупроводниковых электродов, используемых для анализа дитиокарбаматов.

### Экспериментальная часть

Полупроводниковые электроды с мембранами из кремния (Si), германия (Ge), стеклоглугерода (СУ), карбида кремния (SiC) представляли собой цилиндры из соответствующих материалов нужных размеров, вырезанные из кристаллических слитков с помощью алмазного отрезного круга. Создание токоотвода от мембраны СУ и SiC осуществляли эпоксидным контактом на основе мелкодисперсного серебра. Омический контакт к мембранам из Si и Ge создавали пайкой индием.

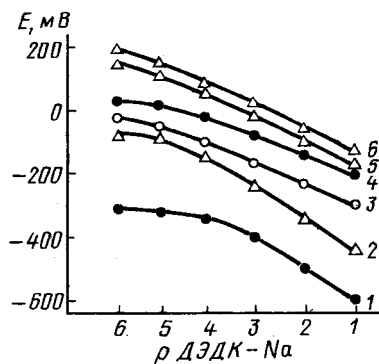
Исследуемые растворы с концентрацией  $10^{-6}$ ... $10^{-2}$  М готовили из  $10^{-1}$  М раствора диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДК-Na) последовательным разбавлением 0,1 М раствором  $KNO_3$ , приготовленным на дистиллированной воде. Для направленной химической модификации поверхности полупроводниковых мембран использовали 0,1 М растворы  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ , ДЭДК-Na; при потенциометрическом титровании — растворы серосодержащих соединений: водный раствор N, N'-диэтилдитиокарбамата натрия; водный раствор и раствор в диметилсульфоксиде (ДМСО) N-метилдитиокарбамата натрия (МДК-Na); раствор N,N'-этиленбисдитиокарбамата цинка (ЭДК-Zn) в диметилсульфоксиде и диметилформамиде (ДМФА). Для потенциометрических измерений использовали ионномер универсальный ЭВ-74 и прецизионный рН-метр фирмы «Раделкс».

### Результаты

Изучение поведения исследуемых полупроводниковых электродов

в растворах солей металлов и серосодержащих соединений показало, что характеристики электродов изменяются за счет реакций, протекающих на поверхности мембран и приводящих к возникновению тонкого слоя соответствующего металла или дитиокарбамата. Это позволило целенаправленно изменять и улучшать функцию электродов путем химической модификации мембран. После обработки 0,1 М растворами ДЭДК-Na и  $CuSO_4$  в течение 5 мин электрод из SiC проявляет линейную функцию к дитиокарбамат-иону в интервале  $10^{-4}$ ... $10^{-1}$  М, что на порядок выше по сравнению с необработанным электродом, при этом градуировочная кривая резко смещается в область более положительных значений потенциалов, приближаясь тем самым к области функционирования йодидселективного электрода, взятого в качестве стандартного (рис. 1). Время установления равновесного потенциала не превышает 1 мин, в то время как для немодифицированного электро-

Рис. 1. Градуировочные кривые ИСЭ (3) и электродов с мембранами из Si (1 и 2) и SiC (4—6) в растворах ДЭДК-Na. 1 и 4 — до модификации; 2 и 6 — после модификации 0,1 М растворами ДЭДК-Na и  $CuSO_4$ ; 5 — после модификации 0,1 М растворами ДЭДК-Na и  $AgNO_3$ .



да оно составляет 2—4 мин в зависимости от концентрации растворов ДЭДК-Na, используемых для построения калибровочной кривой.

Модификация поверхности электрода с мембранами из SiC 0,1 М растворами ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$  ( $\text{AgNO}_3$ ) позволила не только расширить диапазон линейности до  $10^{-5}$  М и уменьшить время отклика, но и получить электродную функцию с большей крутизной. Если до модификации угол наклона составлял  $58 \pm 2$  мВ, то после модификации —  $75 \pm 2$  мВ (рис. 1, 4—6). Повторная химическая обработка растворами ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$  не привела к изменениям характеристик электрода, произошло лишь еще большее смещение кривой в область более положительных потенциалов.

Аналогичный эффект достигается в результате последовательного выдерживания стеклоглеродного электрода в растворах ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$  (рис. 2). Предел обнаружения ДЭДК-Na на порядок ниже, чем в случае свежезачищенной поверхности электрода (от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  М). Угловой коэффициент электродной функции увеличивается с  $66,7 \pm 2$  до  $83,8 \pm 2$  мВ. При низких концентрациях калибровочных растворов ДЭДК-Na динамическое время отклика составляет  $\sim 30$  с, что заметно меньше такового до модификации ( $\tau = 1-2$  мин). При концентрации растворов ДЭДК-Na для градуировочной кривой выше  $10^{-4}$  М значение  $\tau$  составляет 15—20 с против 0,5—1,0 мин.

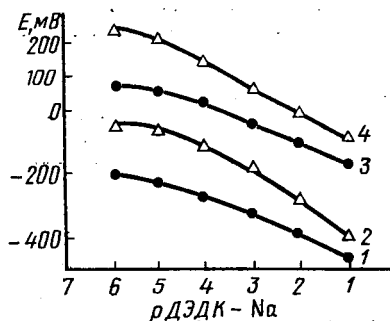
Модифицированные подобным образом солями металлов-комплексобразователей и различными органическими реагентами сенсоры на основе угольно-пастовых электродов были предложены для анализа токсичных органических и неорга-

нических веществ вольтамперометрическим методом [8].

Исследование влияния концентрации ДЭДК-Na на потенциал модифицированного германиевого электрода показало, что зависимость  $E$ -рДЭДК-Na носит нелинейный характер, как и в случае немодифицированного электрода, однако заметно увеличивается наклон кривой в сторону более положительных значений (рис. 2, 1 и 2). При этом время установления потенциала, как и в случае кремниевое электрода, снижается от 2—4 до 0,5—1,5 мин.

Получение устойчивой функции на ДЭДК-Na для электродов с полупроводниковыми мембранами, модифицированными растворами ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$ , можно объяснить образованием на их поверхности электродно-активного слоя дитиокарбамата меди. Предлагаемый механизм нашел подтверждение в работе [8], в которой рассматривается поведение сернистых соединений на поверхности полупроводников. Так, сульфид-ион, находящийся на поверхности Ge, оказывает большое влияние на общий вид электронно-

Рис. 2. Градуировочные кривые электродов с мембранами из Ge (1 и 2) и Cu (3 и 4) в растворах ДЭДК-Na. 1 и 3 — до модификации; 2 и 4 — после модификации 0,1 М растворами ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$ .



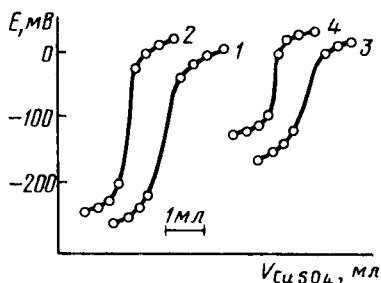


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования  $10^{-3}$  М раствора метилдитиокарбамата натрия  $0,01$  М раствором  $\text{CuSO}_4$  в среде ДМСО (1 и 2) и водной среде (3 и 4) с SiC-электродом. Обозначения те же, что на рис. 2.

го энергетического спектра, о чем можно судить по появлению новых энергетических уровней в запрещенной зоне.

Модифицированные электроды были использованы для потенциметрического титрования дитиокарбаматов. На кривых потенциметрического титрования N-метилдитиокарбамата натрия  $0,01$  М раствором  $\text{CuSO}_4$  с немодифицированным SiC и SiC, модифицированным химической обработкой в  $0,1$  М растворах ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$ , видно (рис. 3), что в случае применения модифицированного карбидного электрода для титрования как в водной среде, так и в среде ДМСО потенциал более стабилен, а скачок вблизи конечной точки титрования выражен резче по сравнению со свежезачищенным SiC. При титровании

Результаты потенциметрического титрования дитиокарбаматов раствором  $\text{CuSO}_4$  с модифицированным карбидным электродом ( $n=4$ ;  $P=0,95$ )

Дитиокарбамат	Введено, г/л	Найдено, г/л $\pm \delta$
ДЭДК-Na	1,46	$1,45 \pm 0,03$
МДК-Na	2,21	$2,19 \pm 0,06$
ЭДК-Zn	4,65	$4,62 \pm 0,06$

$10^{-2}$  М растворов N,N'-этиленбисдитиокарбамата натрия в среде ДМФА водным раствором  $\text{CuSO}_4$  с карбидным электродом, модифицированным последовательной обработкой в  $0,1$  М растворах ДЭДК-Na и  $\text{CuSO}_4$ , получены более выраженные скачки потенциала, нежели при использовании немодифицированного электрода. Результаты потенциметрического титрования дитиокарбаматов раствором  $\text{CuSO}_4$  с модифицированным SiC-электродом приведены в таблице.

### Заключение

Показана возможность модификации полупроводниковых электродов с мембранами из Si, Ge,  $\text{Cu}$  и SiC с целью получения устойчивой функции на дитиокарбаматы. Модифицированные электроды рекомендованы для точного потенциметрического титрования серусодержащих пестицидов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Авербах Е. М., Скуратов А. С. Взаимодействие пленки сульфида кадмия с поверхностью диарсенида германия.— В сб.: Физико-химия материалов и процессов в микроэлектронике. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989, с. 12—18.
2. Бардин В. В. Исследование молибденового и окисномолибденового электродов и их применение в потенциметрическом анализе.— Автореф. канд. дис. Л., 1958.— 3. Берестецкий В. И., Тулюпа Ф. М. Потенциметрическое титрование сульфид-, роданид-тиосульфат-ионов и тиомочевины с использованием угольного индикаторного электрода.— Журн. аналит. химии, 1989, т. 44, № 2, с. 328—332.— 4. Кимстач В. А. Металлические электроды с модифицированной поверхностью в осадительном и комплексометрическом потенциметрическом титровании.— Автореф. докт. дис. Ростов-на-Дону, 1986.— 5. Киянский В. В. Функции халькогенидных электродов в растворах комплексобразующих реагентов и мешающих

ионов.— Журн. аналит. химии, 1990, т. 45, № 1, с. 104—111.— 6. Москвин Л. Н., Голиков Д. В., Никонов В. В. и др. Влияние химического модифицирования галогенид-селективных электродов на их характеристики.— Тез. докл. III Всес. конф. Электрохимические методы анализа. Томск: Изд-во ТГУ, 1989, с. 345.— 7. Паничева С. Э., Филановский Б. К. Свойства ртутно-графитового электрода в

растворах хлоридов.— Журн. аналит. химии, 1989, т. 44, с. 2066—2069.— 8. Улахович И. А., Медянцева Э. П., Будников Г. К. Химические сенсоры на основе угольно-пастовых электродов для определения токсичных органических и неорганических веществ.— Тез. докл. Всес. конф.: Химические сенсоры — 89. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989, т. 1, с. 88.

*Статья поступила 8 июня 1992 г.*

## SUMMARY

Electrodes with semiconductor membranes made of silicon, germanium, carbon glass and silicon carbide gain linear electrode function on ditiocarbamates after electrochemical treatment. These electrodes are suitable for determination of sulfur-containing pesticides by potentiometric titration.