

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
СУЛЬФИДА СВИНЦА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДАТЧИКОВ КОНТРОЛЯ
СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

© 2011 г. А.С. Катышева, В.Ф. Марков, И.В. Зарубин, Л.Н. Маскаева, А.Ф.

Никифоров

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
г. Екатеринбург*

Ключевые слова: экологический контроль, сульфид свинца, тонкие пленки, ионселективные электроды.

Исследованы поверхностно-чувствительные свойства сенсорных элементов на основе полупроводниковых тонких пленок сульфида свинца с целью применения в качестве первичных преобразователей для эколого-аналитического контроля водных сред. Отличительной особенностью новых сенсорных элементов является их высокая чувствительность и селективность, превышающие показатели коммерческих ионселективных электродов в пять и более раз.

Введение

Негативное воздействие растущего промышленного производства сказывается на всех компонентах окружающей среды, в том числе и на гидросфере [1]. Отработанные воды, насыщенные отходами цветной и черной металлургии, химической промышленности, возвращаются в водные бассейны. Соли меди, цинка, свинца, никеля и других металлов действуют на биопroduкцию рек как настоящие яды. Они обладают способностью уплотнять слизь, покрывающую жабры, и тем самым нарушают процесс дыхания рыб. Их воздействие на планктон и водные организмы приводит к накоплению и увеличению концентраций этих токсинов, которые по пищевым цепям могут нанести вред высшим организмам, в том числе и человеку.

Для определения количественного и качественного состава загрязняющих веществ в водной среде применяются различные биологические, физико-химические, химические и электрохимические методы. Приоритетами при выборе метода являются

скорость и высокая точность определения, простота аппаратного оформления необходимых измерений и стоимость. С начала 1970-х годов для определения различных загрязняющих веществ начата активная разработка специальных приборов – сенсоров. Наиболее востребованными являются ионселективные электроды (ИСЭ), отвечающие предъявляемым к экспрессному анализу требованиям и находящие все большее применение в аналитической практике [2].

Особый интерес среди полупроводниковых ИСЭ представляют халькогенидные ионселективные электроды (ХИСЭ), материалами чувствительных элементов которых являются тонкие пленки халькогенидов металлов. Обладая выраженными поверхностно-активными свойствами, тонкие пленки сульфидов находят применение в качестве сорбентов по отношению к ряду металлов и газов. Коммерческие ИСЭ для ионов свинца имеют предел обнаружения до 10^{-6} моль/л [3].

Механизм функционирования ХИСЭ исследуется с момента появления этих сенсоров. Принцип их работы основан на изменении физических параметров (проводимости, потенциала, заряда и емкости) в результате взаимодействия между определяемым компонентом и чувствительным элементом. Как правило, электрохимические реакции при этом не протекают.

Одним из наиболее перспективных методов получения халькогенидных тонких пленок является химическое осаждение из водных сред. Метод универсален, прост в исполнении, позволяет получать высокую однородность наносимых пленок сульфидов металлов. В процессе химического синтеза возможно легирование слоя различными добавками [4].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения сенсорных элементов на основе пленок сульфида свинца для определения содержания ионов свинца в водных средах.

Экспериментальная часть

1. Подготовка образцов. Объектами исследования в настоящей работе являлись сенсорные элементы на основе тонких пленок сульфида свинца. Синтез тонких пленок сульфида свинца проводился в двух различных системах: цитратно-аммиачной и плюмбитной с использованием сенсibiliзирующих добавок.

При осаждении в цитратно-аммиачной системе в качестве исходных реагентов были выбраны тиомочевина, ацетат свинца, цитрат натрия, гидроксид аммония. В этой

системе было использовано четыре варианта реакционной смеси: 1 – исходная рецептура, 2 – с добавлением хлорида аммония, 3 – с добавлением йодида аммония, 4 – с добавлением хлорида кадмия.

При осаждении пленок PbS в плюмбитной системе использовались следующие исходные реагенты: тиомочевина, нитрат свинца, гидроксид натрия и сульфит натрия.

Осаждение проводилось при температурах 298 и 353 К на предварительно подготовленные ситалловые пластины марки СТ-50-1-2 размером 30×30 мм. Реактор для осаждения тонких пленок представлял собой стакан из молибденового стекла, в котором в специальном фторопластовом приспособлении закреплялась под углом 15° рабочей поверхностью вниз подложка. Реактор закрывался крышкой из фторопласта и ставился в нагретый до необходимой температуры термостат на 90–180 минут в зависимости от состава реакционной смеси.

В результате проведенных опытов были получены зеркальные тонкие пленки серого цвета толщиной около 1 мкм. Для проведения исследований на их основе были изготовлены сенсорные элементы с размером чувствительной поверхности 15×5 м. На них электрохимическим методом наносились омические контакты из никеля, к которым затем припаивался соединительный провод типа МГТФ 0,07 мм. Герметизацию контакта осуществляли путем нанесения гидрофобного вещества.

Для проведения исследования были выбраны пять типов сенсорных элементов. Характеристика и принятые обозначения типов элементов приведены в табл. 1.

Сопротивление сенсорных элементов постоянному току находилось в пределах от 20 кОм до 20 МОм.

Таблица 1. Обозначение сенсорных элементов

<i>Обозначение сенсора</i>	<i>Характеристика условий получения</i>
PbS-0	Цитратно-аммиачная система, без добавок
PbS-1	Цитратно-аммиачная система, добавка NH ₄ Cl
PbS-2	Цитратно-аммиачная система, добавка NH ₄ J
PbS-3к	Цитратно-аммиачная система, добавка CdCl ₂
PbS-II	Плюмбитная система, без добавок

2. *Приготовление модельных растворов.* Растворы для измерения концентрации ионов свинца Pb²⁺ готовились путем разбавления концентрированных растворов ацетата свинца физиологическим раствором хлорида натрия (0,9 г/л). Всего было подготовлено 9 растворов PbAc₂ в диапазоне концентрации Pb²⁺ от 5 до 5000 мкг/л (табл. 2).

Максимальная относительная погрешность концентрации приготовленных растворов по свинцу составила ±2,5%.

Таблица 2. Концентрация растворов PbAc₂

<i>№ раствора</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
[Pb ²⁺], мкг/л	5	10	25	50	100	250	500	1000	5000

3. *Методика проведения исследований.* Реализовывался метод прямой потенциометрии. В качестве стандартного электрода, по отношению к которому проводились измерения разности потенциалов, выступал хлорсеребряный электрод марки ЭС-10101. Разность потенциалов измерялась универсальным вольтметром В7-34А. Схема подключения гальванической ячейки к прибору В7-34А следующая: сенсорный элемент – сигнальный, хлорсеребряный электрод – общий провод. Отрезок провода, соединяющий сенсорный элемент с сигнальным, помещался в экран.

Непосредственно перед проведением измерений сенсорные элементы подвергались подготовке, заключающейся в их выдержке в дистиллированной воде в течение 30 минут при температуре окружающей среды.

Устанавливаемая разность потенциалов между сенсорным элементом и электродом сравнения (хлорсеребряный электрод сравнения) регистрировалась через определенные промежутки времени до некоторого малоизменяющегося значения, которое считалось установившимся. Последним принималось значение, отличающееся не более 1 % от предыдущего.

Исследования сенсорных элементов производились при температурах окружающей среды, термостабилизация не производилась. Для регистрации температуры среды (раствора) использовался лабораторный термометр со шкалой 10–50 °С и ценой деления 0,2 °С.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе было проведено исследование ориентировочной чувствительности сенсоров к ионам свинца Pb^{2+} в растворах с концентрацией данных ионов 0,05, 0,5 и 5 мг/л. На основании этого этапа исследования были отобраны два типа сенсоров: PbS-0 и PbS-1. Выбор базировался на максимальной разности потенциалов между экспериментальным и стандартным электродом сравнения в исследуемом диапазоне концентраций. При выполнении предварительных исследований для сенсоров PbS-0 и PbS-1 разность потенциалов составила 408 и 255 мВ, соответственно.

На втором этапе исследования были проведены измерения концентрационной зависимости разности потенциалов отобранных сенсорных элементов. Графики концентрационных зависимостей этих сенсоров приведены на рис. 1 и 2.

На третьем этапе производились исследования концентрационной зависимости разности потенциалов сенсоров PbS-0, PbS-1 при различных значениях температуры. Графические зависимости в координатах $\Delta\varphi - \lg C_{Pb^{2+}}$ представлены на рис. 3 и 4.

При анализе данных использовался пакет Microsoft Office Excel.

Регрессионный анализ экспериментальных зависимостей показал, что последние наиболее адекватно описываются полиномом третьей от десятичного логарифма концентрации ионов, т. е. зависимость представляется в виде:

$$\Delta\varphi = a_0 + a_1 \cdot \lg(C) + a_2 \cdot \lg^2(C) + a_3 \cdot \lg^3(C), \quad (1)$$

где $\Delta\varphi$ – разность потенциалов, мВ;

a_0, \dots, a_3 – полиномиальные коэффициенты;

C – концентрация ионов, мкг/л.

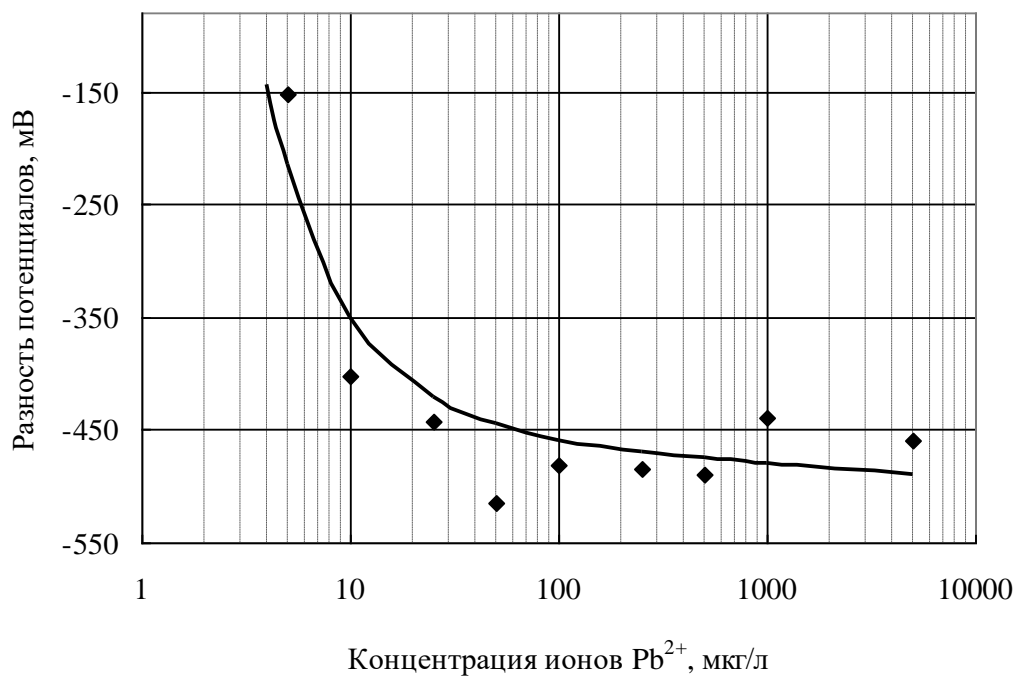


Рис. 1. Концентрационная зависимость разности потенциалов сенсора PbS-0.

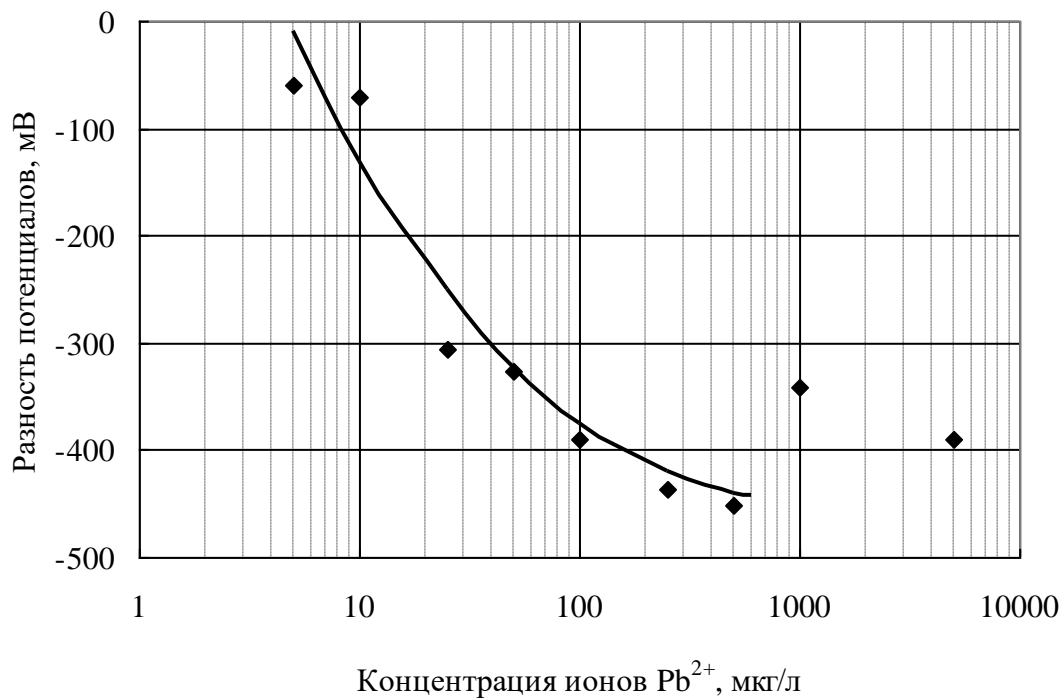


Рис. 2. Концентрационная зависимость разности потенциалов сенсора PbS-1.

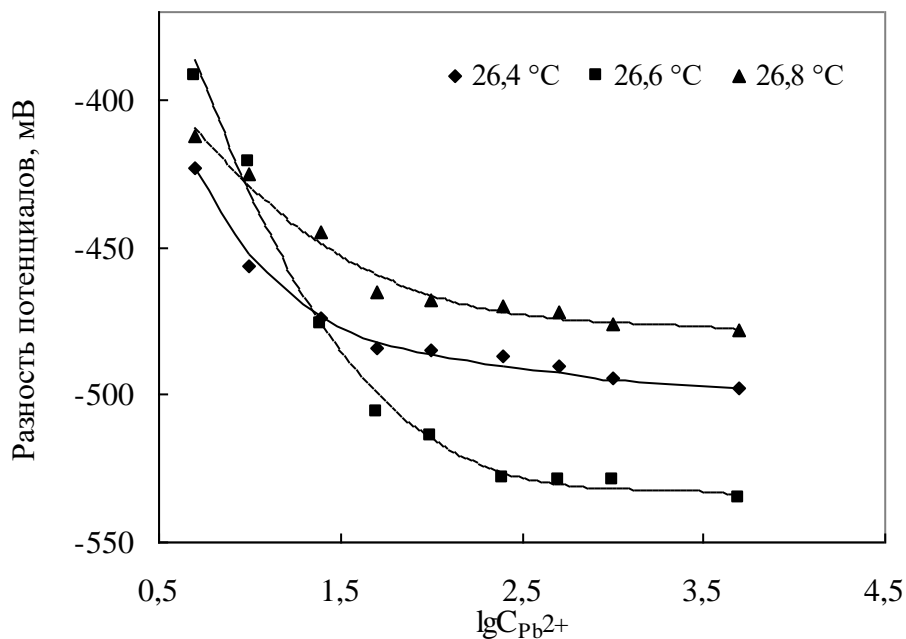


Рис. 3. Концентрационная зависимость разности потенциалов сенсора PbS-0 при различных температурах анализируемого раствора.

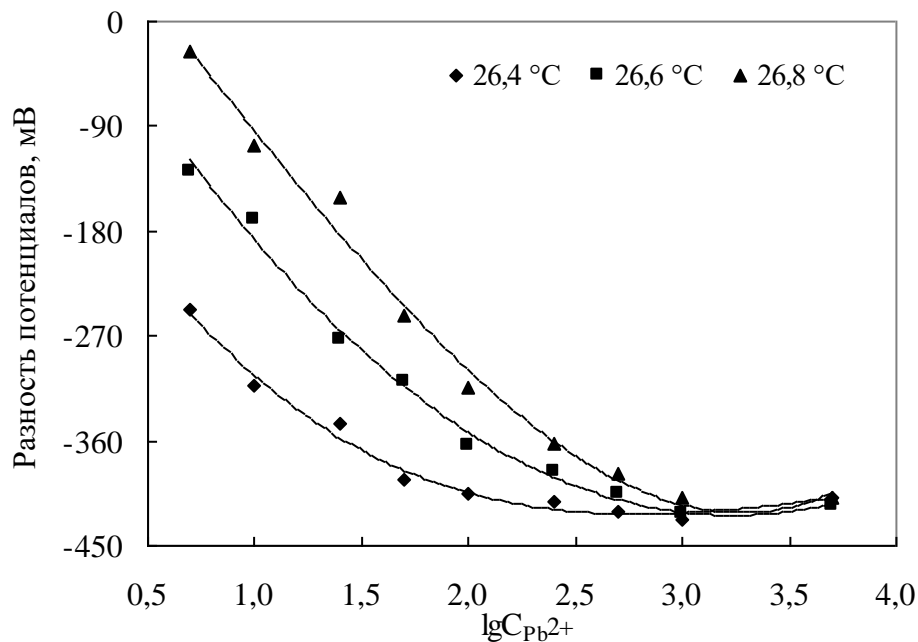


Рис. 4. Концентрационная зависимость разности потенциалов сенсора PbS-1 при различных температурах анализируемого раствора.

Для оценки адекватности вычислялся коэффициент корреляции по следующей формуле:

$$R^2 = \frac{\left(\sum_i x_i \cdot y_i \right)^2}{\sum_i x_i^2 \cdot \sum_i y_i^2}, \quad (2)$$

где $x_i = X_i - \bar{x}$, $y_i = Y_i - \bar{y}$ – соответствующие отклонения от среднего.

Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты регрессионного анализа

Температура, °C	Полиномиальные коэффициенты				Коэффициент корреляции
	a_0	a_1	a_2	a_3	R^2
Сенсор PbS-0					
26,4	-327,345	-186,018	70,642	-8,898	0,986
26,6	-229,334	-280,543	87,028	-9,041	0,990
26,8	-341,463	-120,897	37,018	-3,864	0,981
Сенсор PbS-1					
26,4	-75,463	-308,235	87,067	-7,602	0,989
26,6	75,696	-314,454	51,412	-0,596	0,993
26,8	131,788	-214,498	-23,294	11,359	0,991

Ионную чувствительность сенсоров на основе сульфида свинца можно объяснить с использованием следующей модели [4].

1) При контакте с раствором на поверхности мембраны образуется измененный поверхностный слой толщиной 100–200 нм.

2) На поверхности мембраны и в измененном поверхностном слое могут происходить различные химические процессы с изменением степени окисления элементов, поверхностным комплексообразованием и др.

3) Потенциалообразующим процессом является прямой обмен определяемых ионов между раствором и центрами обмена на поверхности или в измененном поверхностном слое мембраны.

На рис. 5 приведена упрощенная модель граничной поверхности электрода.

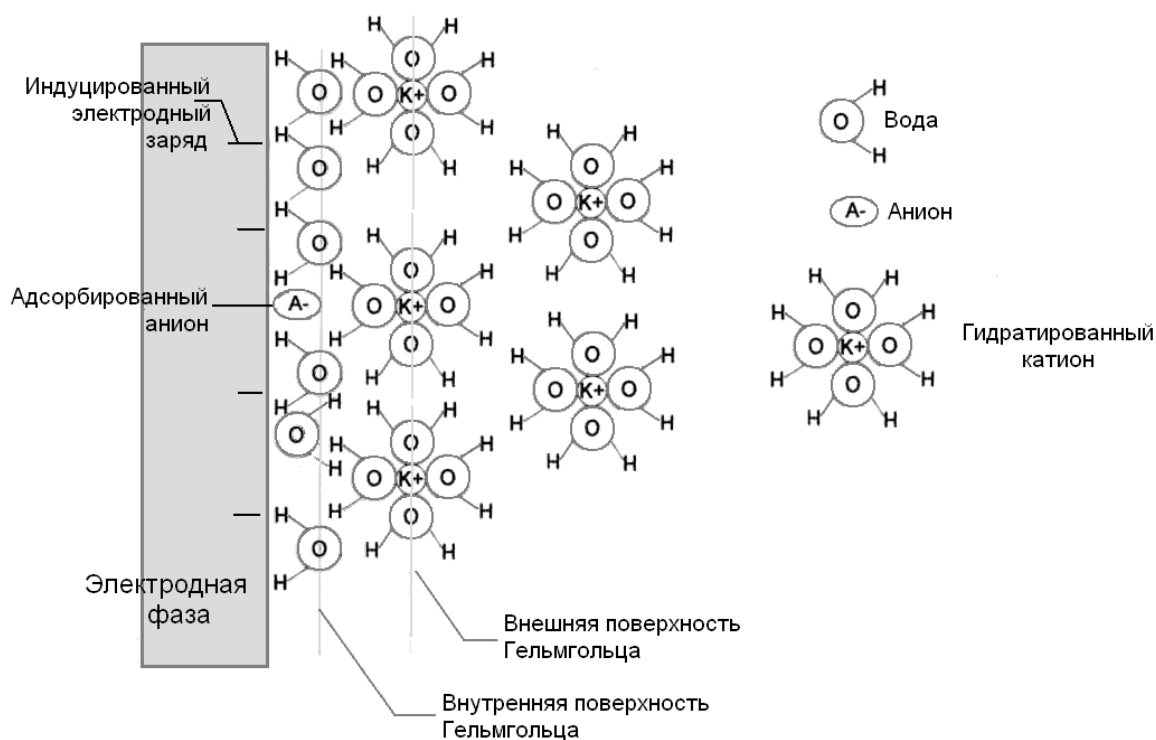


Рис. 5. Модель граничной поверхности электрода.

Различие концентрационных зависимостей разности потенциалов сенсоров PbS-0 и PbS-1 можно объяснить разницей, связанной с микроструктурой пленок. На рис. 6 приведены микрофотографии пленок сульфида свинца из цитратно-аммиачной системы в отсутствии (а) и с введением в раствор хлорида аммония (б).

Средний размер кристаллитов для пленки PbS, осажденной из раствора, не содержащего галогенидных солей, составляет 0,7–0,8 мкм. Введение добавки хлорида аммония приводит к уменьшению размеров кристаллитов до 0,4–0,5 мкм. В связи с этим, пленка, полученная с добавкой NH_4Cl , обладает большей удельной поверхностью.

Кроме того, из приведенных электронных изображений видно, что пленки имеют различную текстуру. Так для слоев, осажденных в присутствии NH_4Cl , отмечается выраженная преимущественная ориентация кристаллитов вдоль оси направления роста грани. Формирование этой грани осуществляется атомами одного сорта.

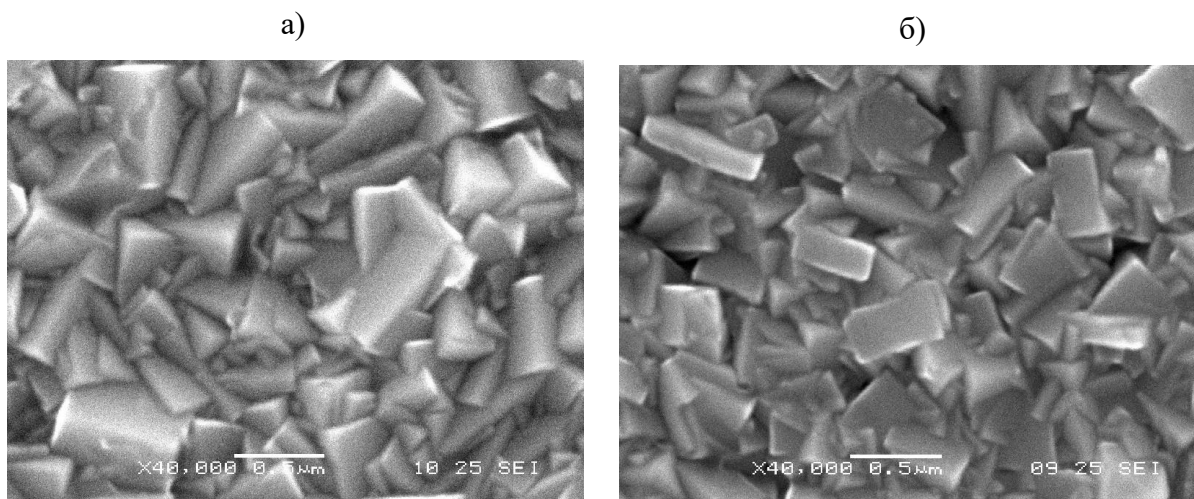


Рис. 6. Микрoэлектронная фотография пленки PbS-0 без добавок (а) и PbS-1, полученной в присутствии NH₄Cl (б).

Выводы

1. Проведены исследования сенсорных свойств гидрокимически осажденных пленок сульфида свинца к ионам Pb²⁺, полученных с использованием сенсibiliзирующих добавок галогенидов аммония.

2. Установлено, что наиболее чувствительными к ионам свинца в растворе являются пленки PbS, полученные в присутствии NH₄Cl.

3. Значение разности потенциалов между сенсорными элементами на основе пленок PbS, полученных в присутствии NH₄Cl, и хлорсеребряным электродом в диапазоне концентраций Pb²⁺ от 5 до 5000 мкг/л составило 380 мВ.

4. Показано, что исследованные сенсорные элементы на основе PbS могут быть перспективны для определения ионов свинца в водных растворах с пределом обнаружения до 10⁻⁸ моль/л (5 мкг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропогенные воздействия на водные ресурсы России и сопредельных государств в конце XX столетия / под. ред. Н.И. Коронкевич, И.С. Зайцева. М.: Наука, 2003. 367 с.

2. Айвазов А.А., Тимошенко В.И., Кузин А.С. Современное состояние и перспективы развития толстопленочных датчиков // Зарубежная электронная техника. 1991. № 7. С. 36–47.
3. Цингарелли Р.Д., Николенко И.П., Радченко А.Ф., Чуков С.П. Твердофазные электроды, селективные к ионам свинца и кадмия // Журнал аналитической химии. 1986. № 3. С. 449–452.
4. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
5. Власов Ю.Г. Твердотельные сенсоры в химическом анализе // Журнал аналитической химии. 1990 . Т. 45. № 7. С. 1279–1294.

Сведения об авторах:

Катышева Анна Сергеевна, аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина (УрФУ), 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: annakaty@mail.ru

Марков Вячеслав Филиппович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Зарубин Иван Владимирович, аспирант, кафедра физической и коллоидной химии, УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: ivan-carevich85@mail.ru

Маскаева Лариса Николаевна, д. х. н., профессор, кафедра физической и коллоидной химии, УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: mln@ural.ru

Никифоров Александр Федорович, д. х. н., профессор, кафедра водного хозяйства и технологии воды, УрФУ, г. Екатеринбург, e-mail: vypper@rambler.ru