

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543.554

DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17003

Сенсорные свойства фосфорсодержащих оксидных слоев на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования***Е. Е. Перепелица¹✉, М. С. Васильева^{1,2}, Г. И. Маринина¹***

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия,
e-mail: tarakanovskaia.ee@students.dvfu.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 01.06.2020 г., после доработки: 20.06.2020 г., принята в печать: 23.06.2020 г.

Аннотация – Изучены состав, морфология поверхности, pH- и фосфатная функции фосфорсодержащих оксидных пленок на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах, содержащих 0,05÷0,2 моль/л дигидрофосфата калия. Все сформированные оксидные слои имеют в своем составе диоксид титана в модификации анатаз и 7-8 ат.% фосфора. Выявлена pH-функция сформированных пленок в интервале pH от 2 до 7 и ее усиление в результате гидроксирования поверхности электродов в щелочных буферных растворах. Полученные оксидные пленки на титане проявляют определенную фосфатную функцию и могут быть использованы в качестве сенсоров в осадительном потенциометрическом титровании, в частности, для контроля качества воды природных водных объектов и сточных вод на содержание фосфатов и других кислых примесей.

Ключевые слова: металлоксидные электроды, плазменно-электролитическое оксидирование, прямая потенциметрия, дигидрофосфат калия, осадительное потенциометрическое титрование, сенсорные свойства.

Sensory properties of phosphorus-containing oxide layers on titanium formed by plasma-electrolytic oxidation***Elena E. Perepelitsa¹✉, Marina S. Vasilyeva^{1,2}, and Galina I. Marinina¹***

¹Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia,
e-mail: tarakanovskaia.ee@students.dvfu.ru

²Federal state budgetary institution of science Institute of chemistry of the Far Eastern branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

Received: June 1, 2020, Revised: June 20, 2020, Accepted: June 23, 2020

Abstract – The composition, surface morphology, pH- and phosphate functions of phosphorus-containing oxide films on titanium formed by plasma-electrolytic oxidation in electrolytes containing 0.05÷0.2 mol/l of potassium dihydrophosphate have been studied. All the oxide layers incorporate titanium dioxide in the anatase crystal form and 7–8 at.% of phosphorus. The pH function of the formed films in the pH range from 2 to 7 and its amplification are revealed resulting from hydroxylation of the electrode surface in alkaline buffer solutions. The obtained oxide films on titanium exhibit a specific phosphate function and can be used as sensors in precipitation potentiometric titration, in particular, for water quality control of natural water bodies and waste water including determination of the content of phosphates and other acidic impurities.

Keywords: metal oxide electrodes, plasma-electrolytic oxidation, direct potentiometry, potassium dihydrophosphate, precipitation potentiometric titration, sensor properties.

ВВЕДЕНИЕ

Контроль качества природных и техногенных вод необходим для изучения, прогноза и предупреждения неблагоприятных изменений окружающей среды. Среди всех известных методов анализа водных объектов потенциометрический метод имеет ряд преимуществ, включая селективность, экспрессность, простоту и высокую чувствительность. Однако число потенциометрических селективных сенсоров, которые можно применять для анализа многокомпонентных систем, весьма ограничено, а их разработка является сложной задачей. Важнейшими показателями качества водных объектов являются содержание в них фосфатов и показатель pH. Традиционно применяемые для определения pH стеклянные электроды чувствительны к механическим воздействиям, требуют специальной подготовки перед измерениями, принципиально исключается их применение при измерении pH фтористых сред. Потенциометрическое определение фосфат-ионов весьма ограничено вследствие того, что разрабатываемые ионоселективные электроды имеют ряд существенных недостатков, в том числе они подвержены влиянию различных анионов, присутствующих в природных и техногенных водах [1–5], или растворенного кислорода [6].

Перспективными потенциометрическими сенсорами для анализа водных объектов являются электродные материалы на основе оксидов переходных металлов. В частности, значительный интерес представляют материалы на основе диоксида титана благодаря его низкой стоимости, нетоксичности и экологичности [7].

Согласно [8], в качестве фосфат-селективных электродов могут быть использованы фосфорсодержащие оксидные слои на титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО сопровождается включением в покрытия компонентов электролита и образованием при определенных режимах высокоразвитой (высокопористой, дефектной) поверхности, которая в ряде случаев может обладать высокими сорбционными и ионообменными свойствами.

Целью настоящей работы было исследование состава, морфологии поверхности, pH- и фосфатной функций фосфорсодержащих оксидных слоев на титане, сформированных методом ПЭО, и рассмотрение возможности применения полученных пленок в качестве индикаторных электродов в

потенциометрическом титровании водных растворов, содержащих кислые загрязняющие примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды были получены из листового титана марки BT1-0 в форме пластин (размер $2,0 \times 2,0 \times 0,1$ см). С целью снятия поверхностного слоя металла и стандартизации поверхности образцы подвергали химической полировке в смеси концентрированных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$ при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 2–3 с.

В качестве электролитов применяли водные растворы KH_2PO_4 с концентрациями 0,05, 0,1, 0,15 и 0,2 моль/л. Оксидные пленки на титане формировали методом ПЭО в гальваностатических условиях при плотности тока $i = 0,05 \text{ А/см}^2$. Процесс ПЭО вели в сосуде из термостойкого стекла емкостью 1 л. Время обработки составляло 5 мин. После ПЭО образцы ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. В табл. 1. представлены обозначения для четырех типов полученных покрытий, сформированных в различных условиях, отличающихся применением соответствующего раствора электролита.

Таблица 1. Обозначения полученных ПЭО-покрытий
Table 1. Designations of the obtained PEO coatings

Обозначение электрода	C (KH_2PO_4), моль/л	pH
(0,05)Ti/TiO ₂	0,05	4,43
(0,1)Ti/TiO ₂	0,1	4,34
(0,15)Ti/TiO ₂	0,15	4,31
(0,2)Ti/TiO ₂	0,2	4,29

Для потенциометрических измерений использовали ионо- и pH-метр ОР-265/1 (Radelkis, Венгрия). Электродом сравнения и индикаторными электродами служили хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1 и полученные ПЭО-электроды, соответственно.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, проводилась в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Морфологию образцов и элементный состав поверхности пленок определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа S-5500 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализа составляла ~ 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и морфология сформированных ПЭО-электродов

На рис. 1 приведены рентгенограммы покрытий, сформированных в растворах дигидрофосфата калия различной концентрации. На всех рентгенограммах наблюдаются рефлексы титана и диоксида титана в анатазной модификации.

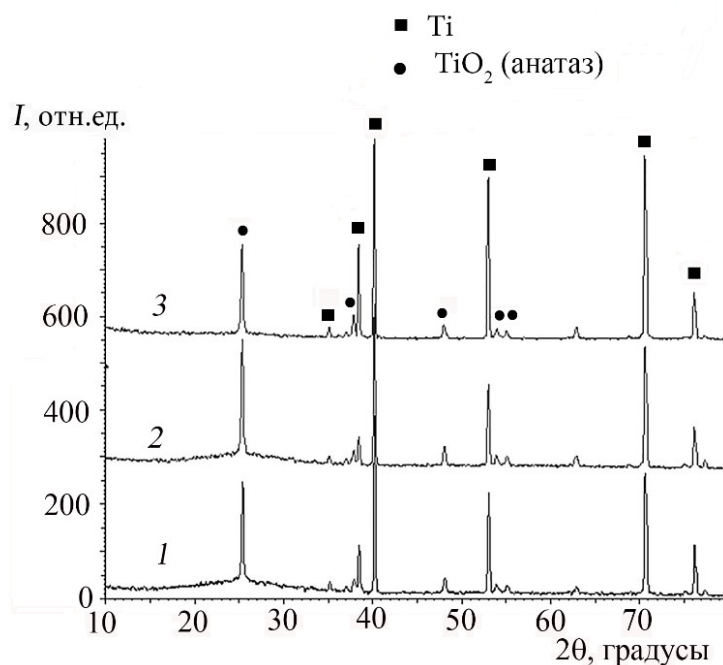


Рис. 1. Рентгенограммы сформированных ПЭО-покрытий: 1 – (0,15)Ti/TiO₂; 2 – (0,2)Ti/TiO₂; 3 – (0,05)Ti/TiO₂.

Fig. 1. Radiographs of formed PEO-coatings: 1 – (0.15)Ti/TiO₂; 2 – (0.2)Ti/TiO₂; 3 – (0.05)Ti/TiO₂.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (табл. 2), сформированные ПЭО-слои содержат углерод, кислород, фосфор и титан, количество которых практически не зависит от концентрации электролита.

Таблица 2. Элементный состав оксидных ПЭО-слоев

Table 2. Elemental composition of PEO oxide layers

Образец	Элементный состав, ат. %			
	C	O	P	Ti
(0,05)Ti/TiO ₂	8,5	57,7	6,7	27,1
(0,1)Ti/TiO ₂	15,0	55,8	7,4	21,8
(0,15)Ti/TiO ₂	-	65,8	7,8	26,4
(0,2)Ti/TiO ₂	7,6	60,2	6,2	26,0

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения сформированных ПЭО-покрытий. Из рисунка видно, что поверхность (0,05)Ti/TiO₂ электрода

достаточно шероховатая, наблюдаются мелкие поры, рис. 2(а). С увеличением концентрации электролита для ПЭО, поверхность электродов сглаживается, количество пор уменьшается, рис. 2(б-г).

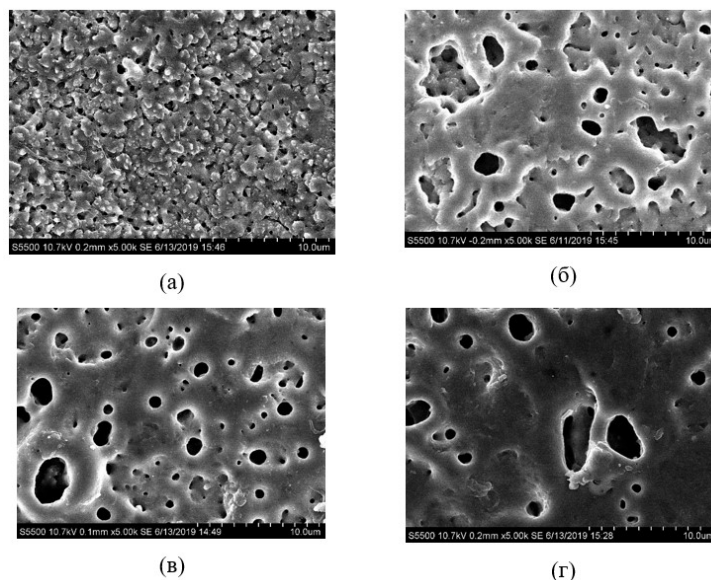


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности ПЭО-электродов: (а) (0,05)Ti/TiO₂; (б) (0,1)Ti/TiO₂; (в) (0,15)Ti/TiO₂; (г) (0,2)Ti/TiO₂.

Fig. 2. SEM-images of the surface of PEO-electrodes: (а) (0.05)Ti/TiO₂; (б) (0.1)Ti/TiO₂; (в) (0.15)Ti/TiO₂; (г) (0.2)Ti/TiO₂.

рН-функция сформированных ПЭО-слоев на титане

Поведение ПЭО-электродов в прямой рН-метрии изучали в интервале рН 1,68÷11,91. На рис. 3 приведен один из шести циклов исследования зависимости потенциала (0,15)Ti/TiO₂ электрода E от значения рН раствора при увеличении и уменьшении рН. Поведение сформированных ПЭО-электродов зависит от величины рН буферных растворов. В интервале рН $\approx$ от 2 до 7 (участки 1 и 4 на рис. 3) (0,15)Ti/TiO₂ электрод проявляет рН-чувствительность с угловым наклоном электродной функции ~ 40 мВ/рН при переходе от кислых к щелочным растворам и ~ 53 мВ/рН в обратном направлении. В интервале рН от 7 до 12 фосфорсодержащие электроды практически инертны (участки 2 и 3 на рис. 3), что согласуется с данными работы [8]. По мнению авторов [8], это связано с наличием в составе оксидных слоев фосфатных группировок, внедренных в покрытие в процессе ПЭО.

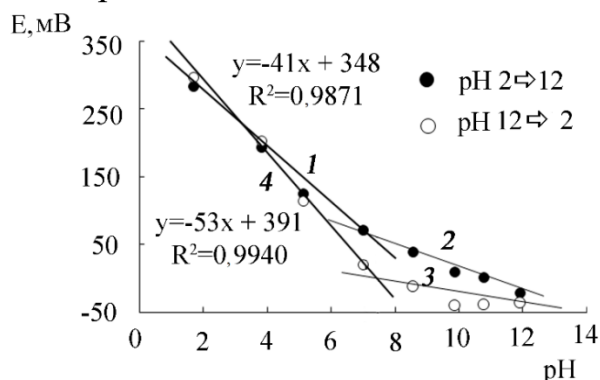
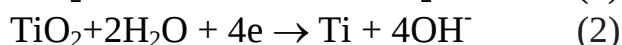
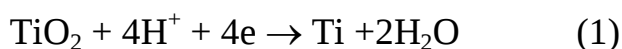


Рис. 3. Зависимость потенциала E (0,15)Ti/TiO₂ ПЭО-электрода от величины рН.

Fig. 3. Dependence of E potential for (0.15)Ti/TiO₂ PEO-electrode on the pH value.

Для остальных ПЭО-электродов были получены подобные зависимости. Параметры уравнения $E = a - b \cdot \text{pH}$ и коэффициенты аппроксимации этих зависимостей при изменении pH от 2 до 12 и от 12 до 2, т.е. для участков 1 и 4 приведены в табл. 3. Следует отметить, что для всех электродов наклон линейной зависимости E –pH значительно выше при переходе от щелочных растворов к кислым (участок 4) чем при переходе от кислых растворов к щелочным (участок 1). Данный факт свидетельствует о том, что в щелочной среде происходит изменение состава поверхности электродов, по-видимому, связанное с замещением фосфатных групп на гидроксильные. Вследствие этого может меняться и механизм электродной реакции. Согласно [7], окислительно-восстановительное равновесие между двумя различными твердыми фазами, например, металлом и его оксидом, может быть описано различными реакциями:



Потенциал каждой из приведенных реакций соответствует уравнению Нернста $E = a - b \cdot \text{pH}$, где b – наклон электродной функции (при 25°C $b = 0,059$ мВ/рН). Можно предположить, что на участке 1 потенциал электрода определяется реакцией (1), тогда как на участке 4, когда поверхность электрода сильно гидроксильрована, наиболее вероятно протекание реакции (2).

Таблица 3. Параметры уравнения $E = a - b \cdot \text{pH}$ для участков 1 и 4 на рис. 3
($n = 6$; $P = 0,95$)

Table 3. Parameters of the equation $E = a - b \cdot \text{pH}$ for sections 1 and 4 as depicted in Fig. 3
($n = 6$; $P = 0.95$)

Электрод	1 участок				4 участок			
	a , мВ	b , мВ/рН	R^2	Интервал рН	a , мВ	b , мВ/рН	R^2	Интервал рН
(0,05)Ti/TiO ₂	403	39 ± 2	0,9891	2,0–7,1	218	16 ± 4	0,9796	7,1–12,0
(0,1)Ti/TiO ₂	340	38 ± 3	0,9865	2,0–6,4	260	22 ± 2	0,9769	6,4–12,0
(0,15)Ti/TiO ₂	348	41 ± 1	0,9973	2,0–6,8	182	19 ± 3	0,9804	6,8–12,0
(0,2)Ti/TiO ₂	342	39 ± 2	0,9886	2,0–7,0	202	18 ± 2	0,9813	7,0–12,0

Фосфатная функция сформированных ПЭО-слоев на титане

На рис. 4 приведены результаты исследования фосфатной функции (0,15)Ti/TiO₂ электрода. Видно, что интервал выполнения электродной функции E –(рРО₄³⁻) лежит в диапазоне от 2 до 4, тогда как линейность функции $E = a - b \cdot (\text{pH}_2\text{PO}_4^-)$ сохраняется в интервале от 1 до 5 с коэффициентом аппроксимации

$R^2 = 0,99$. Для других сформированных ПЭО-электродов были получены аналогичные зависимости, результаты обработки которых приведены в табл. 4 и 5. Во всех случаях угловые наклоны электродных функций невелики, однако сделать заключения о том, насколько они приближены к нернстовскому значению, однозначно нельзя. Это обусловлено тем, что в исследуемых растворах существуют разные формы фосфорсодержащих ионов.

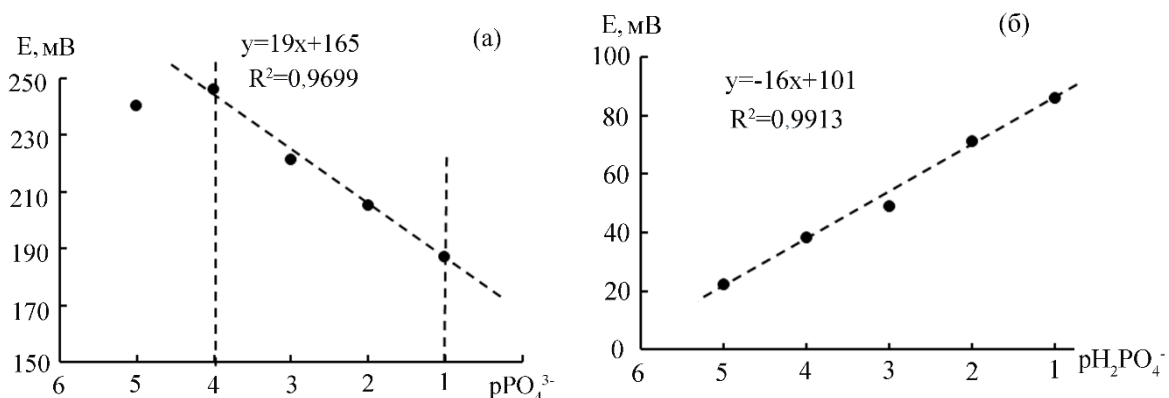


Рис. 4. Зависимости $E-(pPO_4^{3-})$ (а) и $E-(pH_2PO_4^-)$ (б) для (0,15)Ti/TiO₂ ПЭО-электрода.
Fig. 4. Dependencies $E-(pPO_4^{3-})$ (a) and $E-(pH_2PO_4^-)$ (b) for (0,15)Ti/TiO₂ PEO-electrode.

Таблица 4. Параметры уравнения $E = a - b \cdot (pPO_4^{3-})$ ($n = 6$; $P = 0,95$)
Table 4. Parameters of the equation $E = a - b \cdot (pPO_4^{3-})$ ($n = 6$; $P = 0,95$)

Электрод	a , мВ	b , мВ/ pPO_4^{3-}	R^2	Интервал pPO_4^{3-}
(0,05)Ti/TiO ₂	6	24 ± 1	0,92	2,0–4,0
(0,1)Ti/TiO ₂	119	18 ± 1	0,94	1,7–4,0
(0,15)Ti/TiO ₂	161	19 ± 2	0,95	1,0–4,0
(0,2)Ti/TiO ₂	145	30 ± 2	0,96	1,0–3,7

Таблица 5. Параметры уравнения $E = a - b \cdot (pH_2PO_4^-)$ ($n = 6$; $P = 0,95$)
Table 5. Parameters of the equation $E = a - b \cdot (pH_2PO_4^-)$ ($n = 6$; $P = 0,95$)

Электрод	a , мВ	b , мВ/ $pH_2PO_4^-$	R^2	Интервал $pH_2PO_4^-$
(0,05)Ti/TiO ₂	132	11 ± 3	0,96	1–5
(0,1)Ti/TiO ₂	183	12 ± 3	0,96	1–5
(0,15)Ti/TiO ₂	211	18 ± 4	0,98	1–5
(0,2)Ti/TiO ₂	243	21 ± 4	0,97	1–5

Осадительное потенциометрическое титрование

Принимая во внимание тот факт, что сформированные ПЭО-электроды проявляют определенную фосфатную функцию и коэффициенты аппроксимации соответствующих зависимостей близки к 1, такие электроды могут применяться в осадительном титровании в качестве индикаторных. Индикаторные свойства исследуемых ПЭО-слоев на титане изучали в

осадительном потенциометрическом титровании 0,02 М раствора Na_3PO_4 0,05 М раствором AgNO_3 . Параллельно проводили титрование с Ag-электродом. Как видно из рис. 5, интегральные кривые титрования для всех исследуемых электродов имеют классическую форму с четким перегибом в точке эквивалентности. Механизм работы металлооксидных электродов в этом типе реакции обусловлен модификацией поверхности атомами электроположительного металла – серебра, что было показано для классических и металлооксидных полупроводниковых электродов [9, 10].

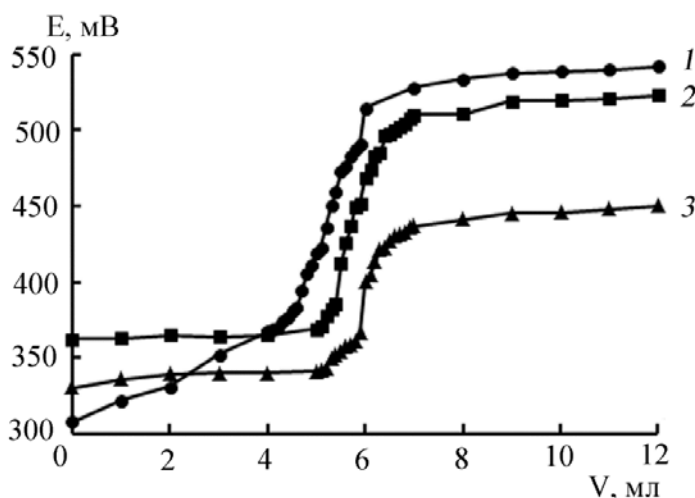


Рис. 5. Интегральные кривые потенциометрического титрования 0,02 М Na_3PO_4 - 0,05 М AgNO_3 с использованием электродов: 1 – Ag, 2 – (0,2)Ti/TiO₂, 3 – (0,15)Ti/TiO₂.

Fig. 5. Integral curves of potentiometric titration of 0.02 М Na_3PO_4 – 0.05 М AgNO_3 using electrodes: 1 – Ag, 2 – (0.2)Ti/TiO₂, 3 – (0.15)Ti/TiO₂.

В таблице 6 приведены результаты количественного определения фосфат-ионов с использованием различных электродов.

Таблица 6. Результаты титрования 0,02 М раствора Na_3PO_4 с использованием различных электродов ($t_{0,95} = 2,57$; $n = 6$)

Table. 6. Results of titration of 0.02 М Na_3PO_4 solution using various electrodes ($t_{0,95} = 2.57$; $n = 6$)

Электрод	Введено, мг	Найдено, мг	$\frac{\Delta m}{m}$, %
Серебряный	13,9	15,2	9
(0,15)Ti/TiO ₂		16,4	18
(0,2)Ti/TiO ₂		15,7	13

Относительная ошибка определения фосфата натрия с использованием (0,2)Ti/TiO₂ электрода составляет 13%, что сопоставимо с ошибкой, полученной для Ag-электрода. Для (0,15)Ti/TiO₂ электрода эта величина достигает ~18%. Можно сказать, что в данном случае определенно наблюдается

корреляция между фосфатной функцией ПЭО-покрытий и их чувствительностью в осадительном титровании. Согласно данным, представленным в табл. 4, угловой наклон электродной функции $E = a - b \cdot (\text{pPO}_4^{3-})$ для (0,2)Ti/TiO₂ электрода составляет ~30 мВ/ pPO_4^{3-} , что на 10 мВ превышает угловой наклон для (0,15)Ti/TiO₂ электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что в интервале pH от 2 до 7 фосфорсодержащие слои на титане, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования, проявляют pH-чувствительность с угловым наклоном электродной функции 40 мВ/pH и выше, и, следовательно, могут быть использованы в качестве потенциометрических pH-сенсоров в кислых средах. Показано, что зависимости электродных функций $E-\text{pPO}_4^{3-}$ и $E-\text{pH}_2\text{PO}_4^-$ линейны в диапазонах pPO_4^{3-} от 2 до 4 и pH_2PO_4^- от 1 до 5 с угловыми наклонами, не превышающими 30 мВ/ pPO_4^{3-} и 25 мВ/ pH_2PO_4^- , соответственно. Показана возможность применения сформированных ПЭО-слоев на титане в качестве индикаторных электродов в осадительном титровании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-03-00418.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 18-03-00418).

Список литературы:

1. Berchmans S., Issa T.B., Singh P. (2012). Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review. *Analytica Chimica Acta*, 729, 7 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.060>
2. Thomas J.D.R. (1988). Uni-, Bi- and Tri-Enzyme Electrodes for Analysis. In: Guilbault G.G., Mascini M. (eds). *Analytical uses of immobilized biological compounds for detection, medical and technical uses*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), 226(1), 141 - 152. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2895-4>
3. Somer G., Kalayci S., Basak I. (2010). Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 80(3), 1129 - 1132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.037>
4. Davey D.E., Mulcahy D.E., O'Connell, G.R. (1990). Flow-injection determination of phosphate with a cadmium ion-selective electrode. *Talanta*, 37(7), 683 - 687. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80094-V](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80094-V)
5. Hara H., Kusu S. (1992). Continuous-flow determination of phosphate using a lead ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta*, 261(1-2), 411 - 417. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)80221-R](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80221-R)
6. Shirai O., Xu K., Kitazumi Y., Kano K. (2018). Phosphate ion sensor using a cobalt phosphate coated cobalt electrode. *Electrochimica Acta*, 282, 242 - 246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.021>
7. Fog A., Buck R.P. (1984). Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sens. Actuators*, 5(2), 137 - 146. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)80004-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)80004-9)

8. Гордиенко П.С. (1996). *Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя*. Владивосток: Дальнаука.
9. Бурахта В.А. (2003). Дисс. ... докт. хим. наук. Уральск: Западно-Казахстанский инженерно-технологический университет.
10. Кимстач В.А. (1986). Дисс. ... докт. хим. наук. Ростов-на-Дону.

References:

1. Berchmans, S., Issa, T.B., & Singh, P. (2012). Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review. *Analytica Chimica Acta*, 729, 7 - 20. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.060>
2. Thomas, J.D.R. (1988). Uni-, Bi- and Tri-Enzyme Electrodes for Analysis. In: Guilbault G.G., Mascini M. (eds). *Analytical uses of immobilized biological compounds for detection, medical and technical uses*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), 226(1), 141 - 152. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2895-4>
3. Somer, G., Kalayci, S., & Basak, I. (2010). Preparation of a new solid state fluoride ion selective electrode and application. *Talanta*, 80(3), 1129 - 1132. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.08.037>
4. Davey, D.E., Mulcahy, D.E., & O'Connell, G.R. (1990). Flow-injection determination of phosphate with a cadmium ion-selective electrode. *Talanta*, 37(7), 683 - 687. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(90\)80094-V](https://doi.org/10.1016/0039-9140(90)80094-V)
5. Hara, H., & Kusu, S. (1992). Continous-flow determination of phosphate using a lead ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta*. 261(1-2), 411 - 417. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)80221-R](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80221-R)
6. Shirai, O., Xu, K., Kitazumi, Y., & Kano, K. (2018). Phosphate ion sensor using a cobalt phosphate coated cobalt electrode. *Electrochimica Acta*, 282, 242 - 246. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.021>
7. Fog, A., & Buck, R.P. (1984). Electronic semiconducting oxides as pH sensors. *Sens. Actuators*, 5(2), 137 - 146. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)80004-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)80004-9)
8. Gordienko, P.S. (1996). *Formation of coatings on anodically polarized electrodes in aqueous electrolytes at the potentials of sparking and breakdown*. Vladivostok: Dalnauka (in Russ.).
9. Burakhta, V.A. (2003). *Electrochemical sensors based on semiconductor materials in the analysis of environmental objects* (Doctoral dissertation). Uralsk (in Russ.).
10. Kimstach, V.A. (1987). *Metal electrodes with modified surface in sedimentary and complexometric titration* (extended abstract of doctoral dissertation). Rostov-on-Don (in Russ.).