

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДЫ В ИНВЕРСИОННО- ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ*****Аронбаев Сергей Дмитриевич***

*д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии и материаловедения химического факультета Самаркандского государственного университета, член-корреспондент Российской Академии Естествознания, Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: diron51@mail.ru*

Аронбаев Дмитрий Маркизович

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии и материаловедения химического факультета Самаркандского государственного университета, профессор Российской Академии Естествознания, Узбекистан, г. Самарканд

Исмаилов Элдор Халилович

*магистрант I года обучения, Самаркандский государственный университет
Узбекистан, г. Самарканд*

Исломов Лазизбек Бекмурадович

*соискатель ученой степени доктора философии, Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, г. Самарканд*

Раимкулова Чарос Ахатовна

*аспирант, Самаркандский государственный университет,
Узбекистан, г. Самарканд*

Жураева Ситора Бахтиерова

*студентка 4 курса химического факультета, Самаркандский государственный университет
Узбекистан, г. Самарканд*

**SCREEN-PRINTED ELECTRODES FOR STREEPING VOLTAMPEROMETRIC DEFINITION
OF HEAVY METALS*****Sergey Aronbaev***

*D. Sci. in chemistry, Professor, Department of Chemistry,
Samarkand State University, Corresponding Member of the Russian Academy of Natural Sciences
Uzbekistan, Samarkand*

Dmitry Aronbaev

*PhD in chemistry, Associate Professor, Department of Chemistry,
Samarkand State University, Professor of the Russian Academy of Natural Sciences
Uzbekistan, Samarkand*

Eldor Ismailov

*master student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

Lazizbek Islomov*graduate student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Charos Raimkulova***graduate student, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand***Sitora Zhuraeva***student of the Faculty of Chemistry, Samarkand State University
Uzbekistan, Samarkand*

АННОТАЦИЯ

В обзоре представлено текущее состояние применения screen-printed электродов в инверсионно-вольтамперометрическом определении тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Описываются методологические подходы в применении электродов, изготовленных методом трафаретной печати, в инверсионной вольтамперометрии. Акцентируется внимание на использовании нативных (немодифицированных) и модифицированных screen-printed электродов. В качестве металлов модификаторов применяется ртуть, висмут, олово, сурьма. В табличной форме представлены технико-эксплуатационные характеристики и аналитические возможности этих электродов в инверсионно-вольтамперометрическом определении ионов токсичных тяжелых металлов. Делается вывод, что тенденции развития электрохимических методов анализа с использованием screen-printed электродов базируются как на совершенствовании исходных материалов для конструирования таких сенсоров, их модификации, большей миниатюризации, так и расширении сферы их применения.

ABSTRACT

The review presents the current state of application of screen-printed electrodes for the stripping voltammetric determination of heavy metals in environmental objects. Methodological approaches to the application of electrodes made by screen printing in stripping voltammetry are described. The focus is on the use of native (unmodified) and modified screen-printed electrodes. Mercury, bismuth, tin, antimony are used as modifier metals. The technical and operational characteristics and analytical capabilities of these electrodes in the stripping voltammetry determination of toxic heavy metal ions are presented on tabular form. It is concluded that the development trends of electrochemical methods of analysis using screen-printed electrodes are based both on improving the starting materials for the construction of such sensors, their modification, greater miniaturization, and expanding the scope of their application.

Ключевые слова: screen-printed электроды, трафаретная печать, тяжелые металлы, инверсионная вольтамперометрия.

Keywords: screen-printed electrodes, screen printing, heavy metals, inversion voltammetry.

Загрязнение окружающей среды, вызванное антропогенным воздействием, является важной экологической проблемой, которая требует незамедлительного решения.

Из огромной номенклатуры экотоксикантов тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды. Обладая токсичным, а порой, мутагенным действием они способны потенцировать тяжелые заболевания, нередко заканчивающиеся летальным исходом. В связи с этим мониторинг тяжелых металлов должен осуществляться в каждом звене цепи: тяжелый металл – окружающая среда – продукты питания – человек.

Из большого арсенала средств контроля содержания тяжелых металлов в природных и техногенных объектах электрохимическим методам, в частности, инверсионной вольтамперометрии (ИВА) отдается большее предпочтение, что обуславливается их простотой, легкостью автоматизации измерений, экономичностью и возможностью максимального приближения к объекту исследования [1-4]. Этому также способствует появление на Российском и зарубежных рынках современных портативных приборов и устройств для осуществления измерений в полевых

условиях. Попытка отказаться от ртутьсодержащих электродов, традиционно используемых в ИВА, привело к развитию целого направления электроаналитики – модифицированные углеродсодержащие электроды [5-7]. Такие электродные материалы, как стеклоуглерод, углеродная паста, как было показано рядом исследований, могут являться превосходным материалом для создания модифицированных электродов [8-10].

Однако, вследствие того, что аналитический сигнал возникает на границе раздела аналит – поверхность электрода, к состоянию поверхности предъявляются особые требования, от выполнения которых зависит воспроизводимость и точность анализа в целом [10]. Такая подготовка поверхности электрода, сохранение ее первоначальных характеристик требует, в свою очередь, особых навыков и опыта оператора.

Напротив, электроды, изготовленные методом трафаретной печати, с использованием углеродсодержащих чернил, так называемых, screen-printed электродов (SPCE), позволяют унифицировать их производство и получать продукцию с близкими техническими и эксплуатационными характеристиками. В последнее

время применение SPCE для определения ионов металлов в различных объектах было рассмотрено рядом авторов [11-18]. Однако этими источниками применение screen-printed электродов не ограничивается, а тенденции развития применения таких сенсоров показывают, что эти исследования остаются актуальными и в настоящее время.

Настоящая статья посвящена обзору применения screen-printed электродов в ИВА определении тяжелых металлов.

1. Электрохимические системы на основе SPCE и принципы их функционирования

Систематическая работа над совершенствованием конструкций электродов, получаемых методом трафаретной печати, привела к созданию практически универсальных трех-электродных систем, пригодных для исполнения любой техники вольтамперометрического анализа [14,19,20]. В этих конструкциях рабочий и

вспомогательный электроды выполнены из углеродсодержащей пасты, а Ag/AgCl электрод сравнения - из серебряной, входящих в состав специальных чернил для струйных принтеров. В качестве материала подложки обычно используется полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Унификация технических характеристик screen-printed электродов достигается использованием постоянного состава чернил и печатающего устройства. Стандартные размеры screen-printed электродов 10 мм × 28 мм × 0,35 мм. Сопротивление – не более 20-40 Ом.

Как правило, screen-printed электроды применяются в комплекте с электрохимическими ячейками различных конструкций, зачастую выполненными из прозрачного оргстекла или метакрилата.

На рисунках 1-3 показаны схема screen-printed электрода и типы электрохимических ячеек для стационарного и проточного режимов использования этих электродов.

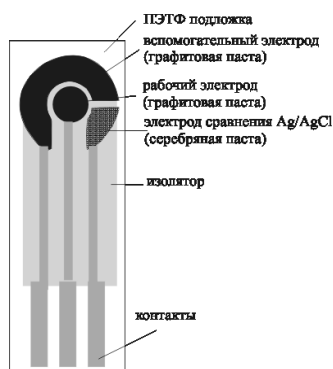


Рисунок 1. Схема screen-printed электрода



Рисунок 2. Ячейка для анализа в стационарном режиме.



Рисунок 3. Ячейка для проведения проточного и проточно-инжекционного анализов

Подключение сенсора к современному измерительно-задающему устройству типа потенциостат или полярограф осуществляется также без особого труда. Обработка аналитического сигнала регламентируется выбранной из меню интерфейса программой.

На рис.4. приведена схема регистрации аналитического сигнала на примере инверсионно-вольтамперометрического определения цинка методом добавок.

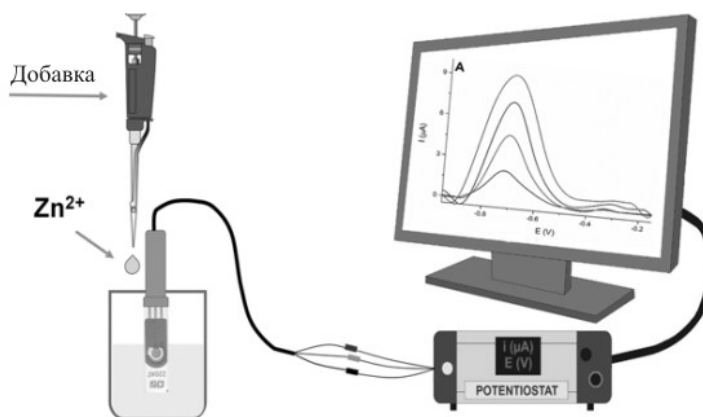


Рисунок 4. Схема регистрации аналитического сигнала screen-printed электрода

Основное преимущество технологии изготовления и использования в вольтамперометрическом анализе печатных электродов заключается в миниатюрности создаваемых датчиков, их многофункциональности, низкой себестоимости и, следовательно, возможности их одноразового применения. Последнее открывает широкие возможности в изготовлении различных хемо- и биосенсорных систем, предназначенных для экспресс оценки ситуаций, возникающих в результате производственных аварий, стихийных бедствий и прочих чрезвычайных происшествий. Еще большие перспективы применения таких сенсоров прогнозируются при разработке миниатюрных анализаторов для индивидуального использования, например коммерческих глюкометров и алкотестеров, которые уже заняли достойное место на рынке.

Анализ литературы показывает, что существует, по крайней мере, четыре подхода в применении screen-printed электродов, а именно:

1. немодифицированные (нативные) screen-printed электроды;
2. screen-printed электроды, поверхность которых модифицирована тонкой пленкой ртути;
3. screen-printed электроды, поверхность которых модифицирована пленкой Bi или Sb;
4. screen-printed электроды, модифицированные органическими соединениями и предназначенные для определения органических веществ и биомолекул.

Оставив за пределами рассмотрения четвертую позицию, непосредственно касающуюся создания биосенсоров на основе screen-printed электродов, остановимся на первых трех.

2. Немодифицированные SPCE

Немодифицированные (нативные) SPCE могут быть использованы для осаждения на их поверхность анализируемого иона металла. Этот прием был использован в работе [21] для определения ионов Zn^{2+} в конденсате пота человека. В качестве электролита служил 0,1 М ацетатный буфер с pH 6. Ионы цинка осаждались на поверхность рабочего микроэлектрода при потенциале -1,6 В в течение 60 секунд. При анодной развертке потенциалов пик, соответствующий иону Zn^{2+} , проявлялся при -1,2 В. Исследователями был показан линейный диапазон содержания цинка от 1×10^{-8} до 5×10^{-6} М. Были установлены референсные значения содержания цинка в поте здоровых людей в диапазоне 0,39 до 1,56 мкг / мл. Эта статья примечательна тем, что показывает возможности применения немодифицированных SPCE в неинвазивной диагностике состояния организма человека.

Определению ионов свинца, как наиболее распространенного загрязнителя внешней среды, посвящено большее количество публикаций.

В одной из первых работ по определению ионов Pb^{2+} методом ИВА с линейной разверткой на немодифицированном SPCE [22] показано, что определение этих ионов в фоновом электролите, содержащем 0,1 М NaCl в 0,1 М ацетатном буфере с pH 4,1 и времени накопления 1500 сек возможно в диапазоне от 50 мкг / л до 1,7 мг / л и пределом обнаружения 2,3 нг / мл.

Определение Au в моче человека методом катодной ИВА в 0,1 М KCl (pH 1,0) после накопления при разомкнутой цепи сообщается в [23]. Был использован SPCE, модифицированный поли-L-гистидином. Изучались различные варианты вольтамперометрии: с линейной разверткой, дифференциально-импульсной и прямоугольной развертками. Пределы обнаружения составили 6,0 мкМ, 1,7 мкМ и 4,0 мкМ, соответственно. Самые низкие пределы обнаружения были достигнуты при использовании дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

В работе [24] сообщается об амперометрическом датчике на основе SPCE, модифицированного сажеей, для определения Hg^{2+} на уровне всего 1 нг/мл со временем отклика менее трех минут. Принцип действия датчика основан на взаимодействии ионов Hg^{2+} с окислением тиохалина. Было установлено, что при использовании в качестве фонового электролита 0,05 М фосфатного буфера с pH 7,4, содержащего 0,1 М KCl, при приложенном потенциале +0,3 В (отн. Ag / AgCl), амперометрический сигнал сенсора оставался линейным в диапазоне $1 - 10^{-5}$ М как для тиохалина, так и для цистеина. Исследование химизма этой реакции показало, что окисление тиохалина и цистеина является результатом окисления тиольной группы до соответствующего дисульфида, который образует с ионами Hg^{2+} неэлектроактивный комплекс тиол-Hg. При этом последующее уменьшение сигнала датчика пропорционально концентрации присутствующих ионов

Hg^{2+} . Эта связь была использована авторами в качестве аналитического приложения для определения следовых содержаний Hg^{2+} в образцах питьевой воды. Сообщалось также, что можно определять концентрацию Hg^{2+} без предварительной подготовки к анализу образцов. Для образцов питьевой воды с введенными добавками $5 \cdot 10^{-8}$ М и $5 \cdot 10^{-9}$ М ионов Hg^{2+} в присутствии $1 \cdot 10^{-7}$ М тиохалина, наблюдалось снижение сигнала амперометрического сенсора на 2% и 3%, соответственно. Влияние ряда других ионов металлов (Cu^{2+} , Ag^{+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и As^{3+}) были исследованы при концентрации ионов ртути $5 \cdot 10^{-6}$ М и тиохалина $1 \cdot 10^{-5}$ М. Установлено, что только присутствие ионов Ag^{+} дает заметное снижение амперометрического отклика.

3. SPCE, модифицированные тонкой пленкой ртути

Модификация SPCE электродов ртутной пленкой обычно заключается в электролитическом осаждении ртути из растворов ее солей на поверхность нативного электрода методами *ex situ* или *in situ*. Первый из них осуществляется заранее с целью использования ртуть-модифицированного SPCE в последующем анализе. Другой – в совместном осаждении ионов ртути и целевого иона в анализе. Как альтернатива в технике приготовления SPCE, к углеродсодержащим чернилам для струйной печати добавляется нерастворимая соль ртути. Эта процедура может быть привлекательна тем, что отпадает необходимость добавления ионов ртути в анализируемый раствор, что облегчает труд оператора.

В таблице 1 приводится обзорная информация о применении нативных (немодифицированных) и модифицированных SPCE, с указанием методических

подходов и эксплуатационных характеристик сенсоров.

Таблица 1.

Применение нативных и модифицированных SPCE в инверсионно-вольтамперометрическом определении ионов тяжелых металлов*

Ион	Модификатор	Фоновый электролит	Техника измерения	Линейный диапазон	Предел обнаружения	Образец [Источник]
Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	Тонкая пленка Hg	Подкисление HCl pH 2	SWASV, -1.1 В, (120 с.)	0–500 нг/мл	Cd ²⁺ 7,0 нг/мл, Pb ²⁺ 0,31 нг/мл, Cu ²⁺ 0,53 нг/мл	Морская вода [25]
Ct ⁶⁺	Немодифицированный	0.1 М H ₂ SO ₄	LSCSV	100–1000 нг/мл	19 ng/mL	Вода из каналов [26]
Sb ³⁺	Наночастицы Ag, полученные электрохимическим способом	Буфер Бриттона-Робинсона с pH 2	DPASV, -0.6 В, (200 с.)	9,9·10 ⁻⁸ - 9,9·10 ⁻⁷ М	6,79 · 10 ⁻¹⁰ М	Морская вода, фармацевтические препараты [27]
Sb ³⁺	Наночастицы Au, полученные электрохимическим способом	Буфер Бриттона-Робинсона с pH 2	DPASV, -0.55 В (200с.)	9,90 · 10 ⁻⁸ - 9,09 · 10 ⁻⁷ М	9,44 · 10 ⁻¹⁰ М	Морская вода, фармацевтические препараты [28]
Sb ³⁺	Hg пленка	3 М HCl	DPASV, -0.9 В (600 с.)	0,99·10 ⁻⁸ – 8,26·10 ⁻⁸ М	1,27 · 10 ⁻⁸ М	Морская вода [29]
U	4-карбокситолил	Ацетат аммония	15 мин.	8,5·10 ⁻¹⁰ –10 ⁻⁷ М	2 · 10 ⁻⁹ М	Вода из устья реки [30]
Pb ²⁺	-	0.1 М KCl	DPASV, -1,1 В (400с.)	10–60 мкг/л	2 мкг/л	- [31]
Pb ²⁺	Мезопористый силикагель	0.2 М HCl	SWASV, -1,2 В	1–30 нг/мл	0,1 нг/мл, 5 минут	Питьевые, речные, подземные воды [32]
As ³⁺	Наночастицы Pt	1 М H ₂ SO ₄	CV, -0.2 - +1.3 В, 100 мВ/с.	1,6·10 ⁻⁷ - 1,3·10 ⁻⁶ М	5,68±1,18 мг/л	Стандарт. образцы воды [33]
Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺	PANI, или PANI-poly (DTDA)	0.1 М H ₂ SO ₄ , 0,5М HCl	DPASV, -0.4 В (120 с.)	1·10 ⁻⁹ –1·10 ⁻⁶ М	-	- [34]
Cd ²⁺	Микро-эл-д, модиф. Hg методом фемтосекундной лазерной абляции.	ацетатный буфер pH 4.5	SWASV	1–10 нг/мл	1,3 нг/мл (300 с.)	Речная вода [35]
Cd ²⁺	Пленка Hg ex-situ	ацетатный буфер pH 4.5	SWASV, -1.0 В	0,2–40 нг/мл	0,2 нг/мл, (60 с.)	Речная вода [36]
Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	Немодифицированный	0,1 М NaCl, pH 1,35	DPASV, -1.4 В	-	-	Почва [37]
Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	Немодифицированный	0,1 М NaCl, pH 1,35	DPASV, -1.4 В	-	-	Почвенные воды [38]
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Немодифицированный	0,2 М уксусная к-та + 0,2 М ацетат натрия	DPASV, -1,0 В	Cd ²⁺ 2-100 мкМ, Pb ²⁺ 5-100 мкМ	Cd ²⁺ 500 нМ, Pb ²⁺ 800 нМ (120 с.)	Дождевая вода [39]

Pb ²⁺ , Cd ²⁺	Hg - пленка	0,6 М NaCl, pH 8	SWASV, -1.1 В	10–2000 нг/мл	Pb ²⁺ 1.8 нг/мл, Cd ²⁺ 2.9 нг/мл (120 с.)	Морская вода [40]
Hg ²⁺	Покрытие PANI-метилена голубой	0,5 М HCl	DPASV, -0,3 В	1·10 ⁻⁸ - 1·10 ⁻⁵ М	54,27 нг/мл (120 с.)	Ультрарачистая вода [41]
Hg ²⁺	Эл.хим. покрытие PANI-poly (DTDA)	0,5 М HCl	DPASV, -0,3 В	1·10 ⁻⁸ –1·10 ⁻⁵ М	56 нг/мл (120 с.)	- [42]
Hg ²⁺	Поли (4-винил-пиридин)	Ацетатный буфер pH 4 + 2М KCl	SWASV	100–1000 ppb	69,5 ppb	Косметика [43]
Hg ²⁺ , Pb ²⁺	Пленка Au	0,05 М HCl	SWASV, -1.0 В	Hg ²⁺ 2–16 нг/мл, Pb ²⁺ 4–16 нг/мл	Hg ²⁺ 1,5 нг/мл, Pb ²⁺ 0,5 нг/мл, (120 с.)	Питьевая вода [44]
Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ - Hg - пленка, Hg ²⁺ - Au SPCE	0,1 М HCl	SWASV, Hg ²⁺ +0,2 В, Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , -1.1 В	1 нг/мл-1мкг/мл (для всех)	Hg ²⁺ 0,9нг/мл, (120 с.), Cd ²⁺ 1,0нг/мл, Cu ²⁺ 0,5нг/мл, Pb ²⁺ 0,3 нг/мл (300 с.)	Рыбные продукты [45,46]
Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Проточно-инжекционная ячейка с SPCE	Cu ²⁺ 0,1 М HNO ₃ , Cd ²⁺ 0,1 М Аммонийно-цитратный буфер pH 9, Pb ²⁺ 0,1 М глициновый буфер pH 9	Cu ²⁺ и Cd ²⁺ DPASV, Pb ²⁺ SWASV	Pb ²⁺ 30-70 нг/мл, Cu ²⁺ 9-26 нг/мл	Cu ²⁺ 4,4 нг/мл (300 с.), Pb ²⁺ 5,9 нг/мл (500 с.), Cd ²⁺ 5 нг/мл	Озерная вода, сточные воды предприятий [47]
Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺	Хитозан	0,1 М HCl/KCl	DPASV, -1,0 В	10–200 нг/мл	Pb ²⁺ 3.4 нг/мл, Cu ²⁺ 5 нг/мл, Cd ²⁺ 5 нг/мл Hg ²⁺ 2 нг/мл (30 с.)	Водопроводная вода [48]
Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺	Микрочип для капиллярного электрофореза	0,25 мМ MES – буфер (pH 7)	-0,8 В	100–1000 мкМ	Pb ²⁺ 1,74 мкМ, Cd ²⁺ 0,73 мкМ, Cu ²⁺ 0,13 мкМ	Сельхоз продукция, фруктовые соки [49]
Pb ²⁺	Микроматрица, полученная трафаретной печатью распылением коммерческих чернил.	0,1 М HNO ₃	SWASV, -0,5 В	20–50 мкМ 75–200 мкМ	9,5 мкМ	[50]
As ³⁺	Au - для адсорб. ВА, Pt - для прямого окисл, полученная трафаретной печатью распылением коммерческих чернил (200 мм в течение 6 с).	1 М H ₂ SO ₄	LSASV, -1,2 В	1–5 мкМ	4,8 · 10 ⁻⁷ М	[51]

* - условная аббревиатура

SPCE – screen-printed электрод

SWASV – анодная инверсионная вольтамперометрия с квадратной волновой разверткой

LSASV – анодная инверсионная вольтамперометрия с линейной разверткой

DPASV – дифференциально-импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия

CV – циклическая вольтамперометрия

PANI, или PANI-poly (DTDA) – производные полианилина

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают успешность применения Hg-SPCE в определении неорганических ионов с большой точностью и достижением весьма низких пределов обнаружения. Однако, даже при небольших количествах ртути, используемой с этими устройствами, остается та же самая проблема, что и с макро - ртутьсодержащими электродами, - их утилизация. Эта проблема особенно обострилась к началу 2000-х годов, когда Евросоюзом был объявлен мораторий на использовании сильно действующих экотоксикантов, к числу которых относится и ртуть. В свете решения этой проблемы была предложена замена токсичной ртути другими менее токсичными металлами-модификаторами, например висмутом или оловом, способными взаимодействовать с амальгамирующимися металлами. Информация о SPCE, модифицированных пленками этих металлов приводится в следующем разделе.

4. SPCE, модифицированные висмутом

О возможности применения висмута, в 5000 раз менее токсичного, чем ртуть в модификации углеродсодержащих электродов сообщалось и ранее [53-55]. Модификация SPCE висмутовой пленкой аналогична модификации ртутной пленкой: осаждение из растворимой соли висмута способами *in situ*, или *ex situ*, а также в виде нерастворимых оксидов или соли Bi, например, Bi₂O₃ или BiPO₄ [56-63], как составляющая часть чернил для трафаретной печати, которые затем восстанавливаются до Bi на этапе электрохимического осаждения. Ряд обзоров был сфокусирован на применении Bi модифицированных электродов [52,53,55,64]. Такие высоко токсичные элементы как хром [61], цинк [59] и свинец [62], были определены с помощью Bi-модифицированных SPCE.

Методом катодной адсорбционной инверсионной вольтамперометрии (CASV) с модифицированным *in situ* висмутом SPCE был определен кобальт

[63]. В этом сообщении Co накапливался в виде его комплекса с диметилглиоксимом. Была исследована серия почвенных экстрактов с различными концентрациями Co. Результаты сравнивались с результатами, полученными с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Результаты показали возможность определения уровней ниже 0,1 мкг/л.

В работе [65] сообщается об электроде, модифицированном биопленкой методом *in situ* SPCE, который был применен в квадратно-волновой вольтамперометрии Cd²⁺ в модельных растворах и биологической жидкости ротовой полости. Экспериментальным путем были подобраны условия формирования висмутовой пленки на поверхности электрода. Так было показано, что при высоких концентрациях висмута, образование пленки на поверхности SPCE плохо воспроизводимо, в то время как при концентрации Bi 0,4 мг / л удается определить 30 мкг/л ионов Cd²⁺ с наименьшей ошибкой. При этом было также установлено, что чувствительность метода существенно снижается при pH >3, что очевидно, связано с гидролизом солей висмута (III). На воспроизводимость метода определения ионов кадмия в слюне также влияет сильная адсорбция белков и других компонентов слюны поверхностью электрода. Однако, разбавлением пробы слюны и регулированием кислотности до pH=1 эта проблема частично была решена. Градуировочная зависимость величины аналитического сигнала от концентрации ионов кадмия, снятая при потенциале накопления -1,2 В была линейна в диапазоне 10 - 80 мкг/л. Предел обнаружения ионов Cd²⁺, рассчитанный по градуировочному графику по 3σ-критерию, составил 2,9 мкг/л.

В таблице 2. представлены примеры использования Bi-SPCE в анализе тяжелых токсичных металлов.

Таблица 2.

Применение SPCE, модифицированного висмутом, в инверсионно-вольтамперометрическом определении ионов тяжелых металлов *

Ион	Модификатор	Фоновый электролит	Техника измерения	Линейный диапазон	Предел обнаружения	Образец [Источник]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Химически синтезированные наночастицы Bi	0,1 М Na-ацетатный буфер pH 4,5	SWASV, -1,4 В, проточная и стационарная ячейка с перемешиванием	-	0,52 нг/мл Zn ²⁺ , 0,45 нг/мл Cd ²⁺ , 0,41 нг/мл Pb ²⁺ , (120 с.)	Сточные и питьевые воды [66]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Чернила, модифицированные Bi ₂ O ₃	0,1 М Na-ацет. буфер, 0,05M HCl	SWASV, -1.2 В	Cd ²⁺ 10–150 нг/мл, Pb ²⁺ 10–150 нг/мл, Zn ²⁺ 40–150 нг/мл	5, 10 и 30 нг/мл	Речная вода [67]
Cd ²⁺	Пленка Bi <i>ex situ</i>	0,2M Na-ацетат. буфер pH 4,5	SWASV, -1.0 В	5,6–45 нг/мл	1,3 нг/мл	Речная вода в районе добычи руды [68]
Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Чернила с оксидом висмута	0,5 М NH ₄ ⁺ - ацет. буфер + 0,1 М HCl pH 4.6	Хронопотенциометрия	20–300 нг/мл	Pb ²⁺ 8,0 нг/мл, Cd ²⁺ 16 нг/мл	Почва, вода [69]

Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Пленка Bi ex situ	0,01 М KNO ₃	DPASV, -1.5 В, 60 с.,	Zn ²⁺ 250 нг/мл, Pb ²⁺ 50 нг/мл, Cd ²⁺ 600 нг/мл	Zn ²⁺ 3,5 нг/мл Pb ²⁺ 0,5 нг/мл, Cd ²⁺ 3,9 нг/мл	Водопрод- ная вода [70]
Pb ²⁺	Bi, 0.5% Nafion	10,0 мМ ук- сусн.к-ты 50 мМ KCl + 500 мг/л Bi	SWASV, -1.0 В, 120 с.	5–80 нг/мл	4 нг/мл	Варочная ку- хонная по- суда [71]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ Pb ²⁺	Пленка Bi in situ	1 М HCl	SIA-ASV, -1.4 В	2–100 нг/мл Pb ²⁺ и Cd ²⁺ , 12–100 нг/мл Zn ²⁺	0,2 нг/мл Pb ²⁺ , 0,8 нг/мл Cd ²⁺ , 11 нг/мл Zn ²⁺	Растения, травы [72]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ Pb ²⁺	Пленка Bi in situ	1 М HCl	SIA-ASV, -1.4 В	0–70 нг/мл Pb ²⁺ и Cd ²⁺ , 75–200 нг/мл Zn ²⁺ .	0,89 нг/мл Pb ²⁺ , 0,69 нг/мл Cd ²⁺	Питьевая вода [73]
Cd ²⁺ Pb ²⁺	Пленка Bi in situ	0,2 М Na-ацетат. буфер pH 4,6	SI-MSFA, -1.1 В	10–100 нг/мл	Cd ²⁺ 1,4 нг/мл, Pb ²⁺ 6,9 нг/мл	Бочковая вода, шахт- ные воды [74]
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ Pb ²⁺	Пленка Bi in situ	0,1 М Na-ацетат. буфер, 10 ⁻² М KCl, pH 4,5	SWASV	10–100 нг/мл	Zn ²⁺ 8,2 нг/мл, Cd ²⁺ 3,6 нг/мл, Pb ²⁺ 2,5 нг/мл	Водопрод- ная вода, сточные воды [75]
Cd ²⁺ Pb ²⁺	Чернила, модифи- цированные Bi ₂ O ₃	0,1 М Na-ацетат. буфер, pH 4,5	SWASV, -1.2 В	20–100 нг/мл	2,3 нг/мл Pb ²⁺ , 1,5 нг/мл Cd ²⁺	Речная вода [76]
Pb ²⁺	Чип, покрытый Bi in-situ	0,1 М Na-ацетат. буфер, pH 4,5	SWASV, -1.2 В	2,5 ng/mL–100 ng/mL	1,0 нг/мл (120 с.)	[77]
Pb ²⁺	Bi - SPCE с элект- ролитом на бума- жном фильтре с со- лью Zn (внутр. станд-т)	0,1 М Na-ацетат. буфер, pH 4,5 с 60 нг/мл Zn (внутр. станд-т)	SWASV, -1.4 В	10–100 нг/мл	2,0 нг/мл (120 с.)	[78]

* - условная аббревиатура

SWASV - анодная инверсионная вольтамперометрия с квадратной волновой разверткой

DPASV - дифференциально-импульсная анодная инверсионная вольтамперометрия

SIA-ASV – анодная инверсионная вольтамперометрия с впрыском (Sequential injection analysis)

SI-MSFA – проточно-инжекционный анализ с моносегментным впрыском (sequential injection-monosegmented flow analysis).

Несмотря на успешность применения Bi-модифицированных SPCE [79] в аналитической практике, эти электроды не лишены ряда недостатков, таких как небольшой диапазон рабочих потенциалов, необходимость достижения определенной толщины висмутной пленки на поверхности электрода [62], зависимость от pH фонового электролита [80], определение таких элементов как Cu и Hg затруднено ввиду близости потенциалов пика анодного растворения [54]. Однако, для преодоления и этих проблем исследователями используются различные приемы. Один из них, показавшийся нам интересным, описан в работе [81]. Авторы использовали вольтамперометрию в комбинации со спектрофотометрией для определения Pb²⁺, Cu²⁺ и Cd²⁺.

SPCE был модифицирован висмутом in situ, используя потенциал накопления -1,2 В для Cd²⁺ и Pb²⁺ и - 0,6 В для Cu²⁺. Стадию десорбции проводили в отдельном растворе, содержащем металлоиндикатор - краситель ксиленоловый оранжевый. Ионы металлов, образующиеся на стадии анодного растворения, образуют окрашенный комплекс с ксиленоловым

оранжевым, что позволяет определять их концентрации с помощью спектрофотометра или фотоколориметра в видимой области спектра: λ=575 нм для Pb²⁺ (ацетатный буфер) и Cu²⁺ (ацетатный буфер), λ=580 нм для Cd²⁺ (гексаметилентетраминный буфер), соответственно. Было показано, что возможное появление ионов Bi³⁺, образующихся на стадии десорбции, не мешают спектрофотометрическому определению анализируемого иона металла. Пределы обнаружения составили 10, 10 и 100 нМ для Cd²⁺, Pb²⁺ и Cu²⁺, соответственно. Результаты анализа образцов сточных вод показали хорошее согласие с таковыми, полученными методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES).

4. Альтернативные электроды на основе трафаретной печати

Поиск альтернативы ртуть- и висмут-модифицированных SPCE приводится в [82]. В этом исследовании как гальванически покрытые, так и модифицированные Sb и Sn содержащими чернилами электроды, изготовленные способом трафаретной печати, были применены для ИВА определения Cd²⁺ и Pb²⁺. В качестве модификаторов использовали основную соль

оксалата сурьмы, оксид сурьмы и смеси оксидов сурьмы и олова. Характеристики изготовленных электродов сравнивались с характеристиками В-SPCE. Сообщалось, что аналитические характеристики электродов Sb и Sn выгодно отличаются от висмут-модифицированных электродов. Пределы обнаружения были зарегистрированы в диапазоне 0,9–1,2 мкг/л для Pb^{2+} и 1,8–3,5 мкг/л для Cd^{2+} с накоплением в течение 240 секунд. Сообщалось, что образцы минеральной воды с добавками Cd^{2+} и Pb^{2+} дают процент извлечения в диапазоне от 95% до 103%.

Автоматизированный анодно-десорбционный вольтамперометрический метод определения мышьяка представлен в работе [83]. Для этого на поверхность SPCE электрохимически осаждали Au при потенциале - 0,5 В относительно Ag / AgCl из $H[AuCl_4]$ в 1 М растворе соляной кислоты.

Линейный диапазон определения мышьяка (III) составлял 1–100 мкг / л с пределом обнаружения в стандартных растворах 0,03 мкг / л при времени осаждения 120 с и объеме образца 1 мл. Сообщалось, что соответствующий предел обнаружения в реальных образцах составляет 0,5 мкг / л. В этой же работе сообщается, что этим методом возможно различить ионы As(III) и As(V), используя потенциалы осаждения - 0,5 В и - 1,5 , соответственно. Так же было продемонстрировано на вольтамперограмме хорошее разделение пиков мышьяка и обычно, присутствующих в таких пробах мешающих ионов меди(II). Были исследованы образцы воды из рисовых полей и речной воды, и были получены хорошие показатели извлечения (от 99,5% до 104%) для образцов с добавкой 11,5 – 23,0 мкг/л ионов As^{3+} .

Для вольтамперометрического определения As(III) с пределом обнаружения 0,018 мкг/л с линейным диапазоном 0,1–1800 мкг/л был предложен SPCE, модифицированный наночастицами золота,

синтезированных нагреванием смеси ибупрофена и хлорида золота ($H[AuCl_4]$) [84]. Стабильность полученных наночастиц на SPCE была улучшена путем введения нафiona. Сообщалось, что датчик обладает высокой воспроизводимостью, а относительная ошибка составляет 1,9%. Изготовленный для мониторинга мышьяка в различных типах проб воды сенсор, был высокоселективен по отношению к As (III) без заметных помех в присутствии различных ионов, включая Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и K^+ .

Следует отметить, что модификация SPCE наночастицами благородных металлов весьма эффективно используется в настоящее время [85,86]. Например, сообщается о возможности ИВА определения As^{3+} с модифицированным SPCE в 0,1 М HCl в диапазоне концентраций от 10 до 550 мкг / л и пределом обнаружения 0,5 – 1,5 мкг/л, времени накопления составляло не более 120 секунд. При этом ионы Cu^{2+} не мешают обнаружению As^{3+} .

Выводы

В представленном обзоре были описаны примеры, которые иллюстрируют широкий потенциал вольтамперометрических сенсоров на основе SPCE. Приведенная информация ни в коей мере не исчерпывает и не ограничивает возможности использования SPCE в создании других миниатюрных аналитических систем, способных распознавать неорганические ионы, органические вещества и биомолекулы в сложных матрицах, таких как биологические жидкости, продукты питания, объекты техногенной сферы.

Методы изготовления сенсоров оставляют место для полета творческих фантазий исследователей, направленных как на совершенствование исходных материалов для конструирования SPCE, их модификации, большей миниатюризации, так и расширения сферы их применения.

Список литературы:

1. Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. Environmental Electrochemistry, Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press: London, UK, 1997, p. 276.
2. Wang, J. Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications, VCH:Weinheim, Germany, 1985.
3. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. - М.: Мир, 1980.-278 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. - М.: Химия. 1988. - 240 с.
5. Švancara I., Walcarius A., Kalcher K., Vyt'ras K. Carbon paste electrodes in the new millennium // Cent. Eur. J. Chem. – 2009. - № 7. – P. 598–656.
6. Stozhko N.Y., Malakhova N.A., Fyodorov M.V., Brainina K.Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part II. Composite and microelectrodes // J. Solid State Electrochem. – 2008 – Vol. 12. – P. 1219–1230. .
7. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами // Автореф. дисс....доктора хим.наук. – Томск, 2012. – 49 с.
8. Шайдарова Л. Г. Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии. //Автореф. дисс... доктора хим.наук. – Казань, 2009. – 48 с.
9. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды в вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.
10. Шабалина А.В., Лапин И.Н., Белова К.А., Светличный В.А. Графитовые электроды, модифицированные металлческими наночастицами с использованием метода лазерной абляции: применение в анализе органических соединений // Электрохимия. – 2015. - т. 51, № 4. - С. 417–422.

11. Honeychurch K.C. Screen-printed electrochemical sensors and biosensors for monitoring metal pollutants // *Insci. J.* - 2012. - №2. - P. 1–51.
12. Li M., Li Y.T., Long D.W.L., Long Y.T. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays. A review // *Anal. Chim. Acta.* - 2012. - Vol. 734. - P. 31–44.
13. Niu X.H., Lan M.B., Zhao H.L., Chen C., Li Y.X., Zhu X. Review: Electrochemical Stripping Analysis of Trace Heavy Metals Using Screen-Printed Electrodes // *Anal. Lett.* - 2013. - Vol. 46. - P. 2479–2502. .
14. Hayat A., Marty J.L. Disposable Screen- printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring // *Sensors.* - 2014. - Vol. 14. -P. 10432–10453.
15. Barton J., García M.B.G., Santos D.H., Fanjul-Bolado P., et al. Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: A review // *Microchim. Acta.* -2016. - Vol. 183. -Vol. 503–517.
16. Serrano N., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M. Antimony-based electrodes for analytical determinations // *TrAC.* -2016.-Vol 77.-P.203–213.
17. Amine A., Arduini F., Moscone D., Palleschi G. Recent advances in biosensors based on enzyme inhibition // *Biosens. Bioelectron.* - 2016. - Vol. 76. -P. 180–194.
18. Duarte K., Justino C.I.L., Freitas A.C., Gomes A.M.P., et al. Disposable sensors for environmental monitoring of lead, cadmium and mercury // *TrAC.* - 2015. - Vol. 64. -P. 183–190.
19. Morrin A., Killard A.J., Smyth M.R. Electrochemical Characterization of Commercial and Home-Made Screen-Printed Carbon Electrodes // *Analytical Letters.* - 2003.- Vol. 36, No. 9. - P. 2021–2039; DOI: 10.1081/AL-120023627
20. Yamanaka K., Vestergaard M.C., Tamiya E. Printable Electrochemical Biosensors: A Focus on Screen-Printed Electrodes and Their Application // *Sensors.* - 2016.- Vol.16. -P 1761; doi:10.3390/s16101761
21. Crew A., Cowell D.C., Hart J.P. Development of an anodic stripping voltammetric assay, using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for the determination of zinc in human sweat // *Talanta.* - 2008. - Vol. 75. - P. 1221–1226.
22. Honeychurch K.C., Al-Berezanchi S., Hart J.P. The voltammetric behaviour of lead at a microband screen-printed carbon electrode and its determination in acetate leachates from glazed ceramic plates // *Talanta.* - 2011. - Vol. 84. - P. 717–723.
23. Bergamini M.F., Santos D.P., Zanoni M.V.B. Screen-Printed Carbon Electrode Modified with Poly-L-histidine Applied to Gold(III) Determination // *J. Braz. Chem. Soc.* - 2009. - Vol. 20. - P. 100–106.
24. Arduini F., Majorani C., Amine A., Moscone D., Palleschi G. Hg²⁺ detection by measuring thiol groups with a highly sensitive screen-printed electrode modified with a nanostructured carbon black film // *Electrochim. Acta.* - 2011. - Vol. 56. - P. 4209–4215.
25. Aragay G., Puig-Font A., Cadevall M., Merkoç A. Surface Characterizations of Mercury-Based Electrodes with the Resulting Micro and Nano Amalgam Wires and Spheres Formations May Reveal Both Gained Sensitivity and Faced Nonstability in Heavy Metal Detection // *J. Phys. Chem. C.* - 2010. - Vol. 114. - P. 9049–9055.
26. Hallam P.M., Kampouris D.K., Kadara R.O., Banks C.E. Graphite screen- printed electrodes for the electrochemical sensing of chromium(VI) // *Analyst.* - 2010. - Vol. 135. - P. 1947–1952.
27. Renedo O.D., Martínez M.J.A. A novel method for the anodic stripping voltammetry determination of Sb(III) using silver nanoparticle-modified screen-printed electrodes // *Electrochem. Commun.* - 2007. -Vol. 9. - P. 820–826.
28. Renedo O.D., Martínez M.J.A. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes // *Anal. Chim. Acta.* - 2007. - Vol. 589. - P. 255–260.
29. Renedo O.D., González M.J.G., Martínez M.J.A. Determination of Antimony (III) in Real Samples by Anodic Stripping Voltammetry Using a Mercury Film Screen-Printed Electrode // *Sensors.*-2009.-Vol. 9.-P. 219–231.
30. Betelu S., Vautrin-Ula C., Lyb J., Chaussé A. Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis // *Talanta.* -2009. -Vol. 80.-P. 372–376.
31. Choi H.S., Kim H.D. Development of a Portable Heavy Metal Ion Analyzer Using Disposable Screen-Printed Electrodes // *Bull. Korean Chem. Soc.* - 2009. - Vol. 30. -P. 1881–1883.
32. Sánchez A., Morante-Zarcero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I., del Hierro I. Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non-pretreated natural waters // *Electrochim. Acta.* - 2010. - Vol. 55. -P. 6983–6990.
33. Sanllorente-Méndez S., Dominguez-Renedo O., Arcos-Martinez M.J. Determination of Arsenic(III) Using Platinum Modified Screen-Printed Carbon-Based Electrodes // *Electroanalysis.* - 2009. - Vol. 21. - P. 635–639.
34. Somerset V., Iwuoha E., Hernandez L. Stripping Voltammetric Measurement of Trace Metal Ions at Screen-printed Carbon and Carbon Paste Electrodes // *Procedia Chem.* - 2009. - Vol. 1. - P. 1279–1282.

35. Cugnet C., Zaouak O., René A., Pécheyran C., et al. A novel micro-electrode array combining screen-printing and femtosecond laser ablation technologies: Development, characterization and application to cadmium detection // *Sens. Actuators B Chem.* – 2009. – Vol. 143. – P. 158–163.
36. Zaouak O., Authier L., Cugnet C., Castetbon A., Potin-Gautier M. Electroanalytical Device for Cadmium Speciation in Waters. Part I: Development and Characterization of a Reliable Screen-Printed Sensor // *Electroanalysis.* – 2010. – Vol. 22. – P. 1151–1158.
37. Christidis K., Robertson P., Gow K., Pollard P. Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument // *Measurement.* – 2007. – Vol. 40. – P. 960–967.
38. Pollard P., Adams M., Robertson P.J., Christidis K., et al. Environmental Forensic Investigations: The Potential Use of a Novel Heavy Metal Sensor and Novel Tangents. In *Criminal and Environmental Soil Forensics IV 2009*, Ritz, K., Dawson, L., Miller, D., Eds. - Springer: Berlin, Germany. – 2009. – P. 477–490.
39. Krystofova O., Trnkova L., Adam V., Zehnalek J., et al. Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants // *Sensors.* – 2010. – Vol. 10. – P. 5308–5328.
40. Güell R., Aragay G., Fontàs C., Anticó E., Merkoci A. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – Vol. 627. – P. 219–224.
41. Somerset V., Leaner J., Mason R., Iwuoha E., Morrin A. Determination of inorganic mercury using a polyaniline and polyaniline-methylene blue coated screen-printed carbon electrode // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 90. – P. 671–685.
42. Somerset V., Leaner J., Mason R., Iwuoha E., Morrin A. Development and application of a poly(2,20-dithiodianiline) (PDTDA)-coated screen-printed carbon electrode in inorganic mercury determination // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 4240–4246.
43. Zen J.-M., Kumar A.S., Lee S.-C., Shih Y. Microliter Volume Determination of Cosmetic Mercury with a Partially Crosslinked Poly(4-vinylpyridine) Modified Screen-Printed Three-Electrode Portable Assembly // *Electroanalysis.* – 2007. – Vol. 19. – P. 2369–2374.
44. Mandil A., Idrissi L., Amine A. Stripping voltammetric determination of mercury(II) and lead(II) using screen-printed electrodes modified with gold films, and metal ion preconcentration with thiol-modified magnetic particles // *Microchim. Acta.* – 2010. – Vol. 170. – P. 299–305.
45. Meucci V., Laschi S., Minunni M., Pretti C., et al. An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry // *Talanta.* – 2009. – Vol. 77. – P. 1143–1148.
46. Meucci V., Intorre L., Pretti C., Laschi S., et al. Disposable electrochemical sensor for rapid measurement of heavy metals in fish by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) // *Vet. Res. Commun.* – 2009. – Vol. 33. – P. 249–252.
47. Redha Z.M., Baldock S.J., Fielden P.R., Goddard N.J., et al. Hybrid Microfluidic Sensors Fabricated by Screen Printing and Injection Molding for Electrochemical and Electrochemiluminescence Detection // *Electroanalysis.* – 2009. – Vol. 21. – P. 422–430.
48. Khaled E., Hassan H.N.A., Habib I.H.I., Metelka R. Chitosan Modified Screen-Printed Carbon Electrode for Sensitive Analysis of Heavy Metals // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2010. – Vol. 5. – P. 158–167.
49. Chailapakul O., Korsrisakul S., Siangproh W., Grudpan K. Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis // *Talanta.* – 2008. – Vol. 74. – P. 683–689.
50. Choudhry N.A., Kadara R.O., Banks C.E. “Cosmetic electrochemistry”: The facile production of graphite microelectrode ensembles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 2285–2287.
51. Choudhry N.A., Khairy M., Kadara R.O., Jenkinson N., Banks C.E. Cosmetic Electrochemistry II: Rapid and Facile Production of Metallic Electrocatalytic Ensembles // *Electroanalysis.* – 2010. – Vol. 22. – P. 1831–1836.
52. Švancara I., Vytřas K. Elektroanalýza s Bismutovými Elektrodami // *Chem. Listy.* – 2006. – Vol. 100. – P. 90–113.
53. Arduini F., Calvo J.Q., Amine A., et al. Bismuth-modified electrodes for lead detection // *TrAC.* – 2010. – Vol. 29. – P. 1295–1304.
54. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Углеродсодержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* - 2018. № 5(47). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5782>
55. Аронбаев С.Д., Норкулов У.М., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Висмут-модифицированные электроды в вольтамперометрическом анализе органических соединений и биологически активных веществ: опыт применения и перспективы развития // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* - 2019. № 3(57). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974>

56. Svancara I., Prior C., Hocevar S.B., Wang J. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis // *Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1405–1420.
57. Kokkinos C., Economou A. Stripping at Bismuth-Based Electrodes // *Curr. Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 4. – P. 183–190.
58. Kadara R.O., Tothill I.E. Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples // *Anal. Chim. Acta*. – 2008. – Vol. 623. – P. 76–81.
59. Khairy M., Kadara R.O., Kampouris D.K., Banks C.E. Disposable Bismuth Oxide Screen-printed Electrodes for the Sensing of Zinc in Seawater // *Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1455–1459.
60. Malakhova N.A., Stojko N.Y., Brainina K.Z. Novel approach to bismuth modifying procedure for voltammetric thick film carbon containing electrodes // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol. 9. – P. 221–227.
61. Yong L., Armstrong K.C., Dansby-Sparks R.N., Carrington N.A., et al. Quantitative analysis of trace chromium in blood samples. Combination of the advanced oxidation process with catalytic adsorptive stripping voltammetry // *Anal. Chem.* – 2006. – Vol. 78. – P. 7582–7587.
62. Kruusma J., Banks C.E., Compton R.G. Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2004. – Vol. 379. – P. 700–706.
63. Hutton E.A., van Elteren J.T., Ogorevc B., Smyth M.R. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS // *Talanta*. – 2004. – Vol. 63. – P. 849–855.
64. Švancara I., Prior C., Hočevar S.B., Wang J. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis // *Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1405–1420.
65. Khairy M., Kadara R.O., Kampouris D.K., Banks C.E. In situ bismuth film modified screen-printed electrodes for the bio-monitoring of cadmium in oral (saliva) fluid // *Anal. Methods*. – 2010. – Vol. 2. – P. 645–649.
66. Mandil A., Amine A. Screen-Printed Electrodes Modified by Bismuth Film for the Determination of Released Lead in Moroccan Ceramics // *Anal. Lett.* – 2009. – Vol. 42. – P. 1245–1257.
67. Lu D., Belle J.L., Ninivin C.L., Mabic S., Dimitrakopoulos T. In situ electrochemical detection of trace metal vapors at bismuth doped carbon screen-printed electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 642. – P. 157–159.
68. Injang U., Noyrod P., Siangproh W., Dungchai W., et al. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes // *Anal. Chim. Acta*. – 2010. – Vol. 668. – P. 54–60.
69. Chuanwatanakul S., Dungchai W., Chailapakul O., Motomizu S. Determination of trace heavy Metals by Sequential Injection-anodic Stripping Voltammetry using Bismuth Film Screen-printed Carbon Electrode // *Anal. Sci.* – 2008. – Vol. 24. – P. 589–594.
70. Siringkhwat W., Pencharee S., Grudpan K., Jakmune J. Sequential injection monosegmented flow voltammetric determination of cadmium and lead using a bismuth film working electrode // *Talanta*. – 2009. – Vol. 79. – P. 1118–1124.
71. Rico M.A.G., Olivares-Marin M., Gil E.P. A Novel Cell Design for the Improved Stripping Voltammetric Detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on Commercial Screen-Printed Strips by Bismuth Codeposition in Stirred Solutions // *Electroanalysis*. – 2008. – Vol. 20. – P. 2608–2613.
72. Nie Z., Nijhuis C.A., Gong J., Chen X., Kumachev A., et al. Electrochemical sensing in paper-based microfluidic devices // *Lab Chip*. – 2010. – Vol. 10. – P. 477–483.
73. Tan S.N., Ge L., Wang W. Paper Disk on Screen-printed Electrode for One-Step Sensing with an Internal Standard // *Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 82. – P. 8844–8847.
74. Amine A., Mohammadi H. Electrochemical biosensors for heavy metal based on enzyme inhibition. In *Electrochemical Sensor Analysis* / Alegret S., Merkoçi A., Eds., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2007. – Vol. 49. – P. 299–310.
75. Verma N., Singh M. Biosensors for Metals // *BioMetals*. – 2005. – Vol. 18. – P. 121–129.
76. Gooding J.J., Chow E., Finlayson R. Biosensors for Detecting Metal Ions: New Trends // *Aust. J. Chem.* – 2003. – Vol. 56. – P. 159–162.
77. Sanllorente-Méndez S., Domínguez-Renedo O., Arcos-Martínez M.J. Immobilization of Acetylcholinesterase on Screen-Printed Electrodes. Application to the determination of arsenic(III) // *Sensors* – 2010. – Vol. 10. – P. 2119–2128.
78. Guascito M.R., Malitesta C., Mazzotta E., Turco A. Screen-Printed Glucose Oxidase-Based Biosensor for Inhibitive Detection of Heavy Metal Ions in a Flow Injection System // *Sens. Lett.* – 2009. – Vol. 7. – P. 153–159.

79. Serrano N., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M. Ex situ Deposited Bismuth Film on Screen-Printed Carbon Electrode: A Disposable Device for Stripping Voltammetry of Heavy Metal Ions // *Electroanalysis*. – 2010. – Vol. 22. – P. 1460–1467.
80. Миланов М., Реш Ф., Халкин В., Хеннингер Ю., Чанг Ким Хуан. Гидролиз висмута(III) в водных растворах. // *Радиохимия*. – 1987. – №1 – С.21-27.
81. Li M., Li D.-W., Li Y.-T., Xu D.-K., Long Y.-T. Highly Selective In Situ Metal Ion Determination by Hybrid Electrochemical “Adsorption-Desorption” and Colorimetric Methods // *Anal. Chim. Acta*. – 2011. – Vol. 701. – P. 157–163.
82. Maczuga M., Economou A., Bobrowski A., Prodromidis M.I. Novel screen-printed antimony and tin voltammetric sensors for anodic stripping detection of Pb(II) and Cd(II) // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 114. – P. 758–765.
83. Punrat E., Chuanuwatanakul S., Kaneta T., Motomizu S., Chailapakul O. Method development for the determination of arsenic by sequential injection/anodic stripping voltammetry using long-lasting gold-modified screen-printed carbon electrode // *Talanta*.–2013.–Vol. 116. – P. 1018–1025.
84. Hassan S.S., Solangi A.R., Kazi T.G., Kalhor M.S., Junejo Y., et al.. Nafion stabilized ibuprofen-gold nanostructures modified screen- printed electrode as arsenic(III) sensor // *J. Electroanal. Chem*. – 2012. – Vol. 682. – P. 77–82.
85. Gamboa J.C.M., Cornejo L., Squella J.A. Vibrating screen- printed electrode of gold nanoparticle-modified carbon nanotubes for the determination of arsenic(III) // *J. Appl. Electrochem*. – 2014. - Vol. 44. – P. 1255–1260.
86. Cinti S., Politi S., Moscone D., Palleschi G., Arduini F. Stripping Analysis of As(III) by Means of Screen-Printed Electrodes Modified with Gold Nanoparticles and Carbon Black Nanocomposite // *Electroanalysis*. – 2014. – Vol. 26. – P. 931–939.