

## ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Дерябина В.И.<sup>1</sup>, Слепченко Г.Б.<sup>1</sup>, Щукина Т.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [microlab@tpu.ru](mailto:microlab@tpu.ru)

Проведены исследования по выбору солей арилдiazоний тозилатов в качестве модификатора для создания органо-модифицированного электрода. Показано, что наилучшим органическим модификатором для поверхностной модификации серебряного и золото-графитового электродов является арилдiazоний тозилат с аминогруппой в качестве заместителя. Разработан способ получения органо-модифицированных электродов для определения неорганических элементов (йода, селена, железа и меди) методами вольтамперометрии. Предложены методы вольтамперометрического определения йода и селена на модифицированном серебряном электроде; железа и меди на модифицированном золото-графитовом электроде, которые позволяют исключить использование металлической ртути для формирования электрода, а также проводить измерения неорганических элементов при их совместном присутствии без аэрирования электролита инертными газами (азот, аргон) с погрешностью (Sr) не более 15%.

Ключевые слова: методика, вольтамперометрия, модификатор, арилдiazоний тозилат, органо-модифицированный электрод, неорганические элементы.

## THE USE ARYLDIAZONIUM TOSYLATES FOR SURFACE MODIFICATION OF ELECTRODES AT VOLTAMMETRY DETERMINATION OF INORGANIC ELEMENTS

Deryabina V.I.<sup>1</sup>, Slepchenko G.B.<sup>1</sup>, Schukina T.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (Lenina Avenue, 30, 634050, Tomsk), e-mail: [microlab@tpu.ru](mailto:microlab@tpu.ru)

Researches on the choice of ryldiazonium tosylates as a modifier to create organo-modified electrode were carried out. It is shown that the best organic modifier for the surface modification of silver electrodes and gold-graphite electrodes is aryldiazonium tosylates with amino-group as a substituent. Method for producing of organo-modified electrodes for determination of inorganic elements (iodine, selenium, iron and copper) by voltammetry have been developed. Methods for voltammetric determination of iodine and selenium at silver modified electrode and iron and copper at gold-graphite electrodes allowing to avoid the using of metal mercury electrode formation and measure inorganic elements without inset gases (nitrogen, argon) purge have been proposed. The total error (Sr) of those methods is not more than 15%.

Keywords: technique, voltammetry, modifier aryldiazonium tosylate, organo-modified electrode, inorganic elements

### Введение

Оценка качества и безопасности продуктов производства и переработки сельского хозяйства является одной из важнейших задач агропромышленного комплекса. В настоящее время наиболее остро стоит вопрос определения неорганических элементов, в частности йода, селена, меди и железа, содержание которых нормируется согласно санитарным правилам и нормам [2].

Метод вольтамперометрии (ВА) – один из современных электрохимических методов определения неорганических элементов в различных объектах, привлекателен тем, что сочетает высокие информационные возможности с простотой процесса измерения сигнала при невысокой стоимости самого оборудования.

В практике вольтамперометрических исследований выбор электрода зависит от многих факторов: поставленной задачи, определяемого вещества и его концентрации, электролита и т.д. Тем не менее индикаторный электрод должен отвечать следующим общим требованиям: химическая устойчивость в различных неорганических и органических средах; достаточная механическая прочность; возможность электроконцентрирования определяемого вещества; возможность легкой многократной регенерации для получения воспроизводимой поверхности и т.д.

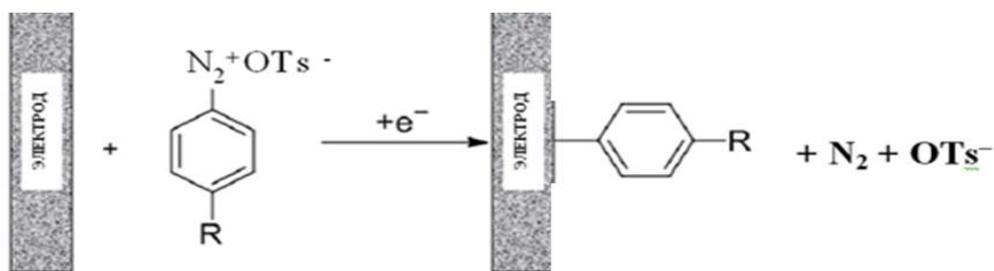
Таким требованиям отвечают электроды из благородных металлов, углерод- и ртутьсодержащих материалов. Использование ртутьсодержащих электродов или электродов из благородных металлов накладывает определенные ограничения (токсичность, высокая стоимость и т.д.) для широкомасштабного использования методов вольтамперометрии (ВА). Поэтому создание органо-модифицированных электродов (ОМЭ) – один из путей решения данной задачи.

ОМЭ представляет собой электропроводящую подложку, на которой закреплены электроактивные монослои органических молекул (модификатора). Процесс модификации предполагает образование одной или нескольких ковалентных связей между функциональными группами на поверхности электрода и модификатором. ОМЭ обладают рядом преимуществ: расширение числа определяемых соединений, повышение чувствительности и селективности определения, существенное понижение предела обнаружения, возможность многокомпонентного анализа, повышение уровня безопасности и т.д.

В качестве органического электроактивного соединения для модификации поверхности серебряного и углеродсодержащих электродов чаще всего применяют: нафтон, тосфлекс, диметилглиоксим, 8-оксихинолин, меркаптан, ацетилцеллюлоза, дитизон и др., в том числе и соли арилдиазония [1].

Среди солей арилдиазония наиболее предпочтительно использовать арилдиазоний тозилаты, т.к. они по сравнению с арилдиазоний тетраборатами менее токсичны, стабильны, хорошо растворимы в воде и многих органических растворителях.

Авторы работ [3; 6] показали, что при нанесении на поверхность электрода соли диазония происходит спонтанное выделение азота и генерирование свободных радикалов арилдиазония, ковалентно связывающихся с поверхностью электрода согласно схеме:



где R = -COOH, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub> и пр.

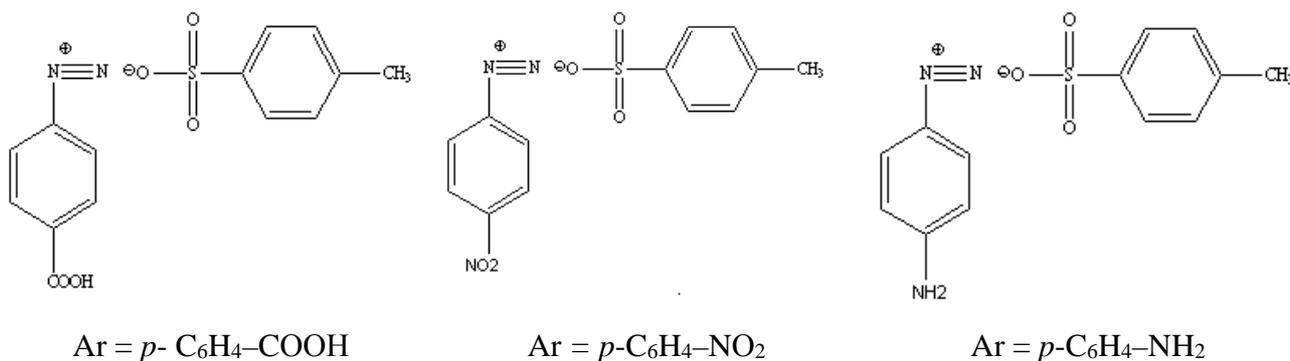
**Цель.** Выбор условий получения органо-модифицированного электрода с использованием солей арилдиазоний тозилатов в качестве модификатора для определения неорганических элементов (йода, селена, железа и меди) и разработка методики их определения методами вольтамперометрии.

Измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск) в присутствии растворенного в фоновом электролите кислорода.

В качестве фоновых электролитов для ВА-определения йодид- и селенит-ионов использовали 0,1 моль/дм<sup>3</sup> N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для Fe<sup>3+</sup> и Cu<sup>2+</sup> – 0,02 моль/дм<sup>3</sup> трилон Б.

Модельные растворы готовили из аттестованных смесей (АС), которые получали последовательным разбавлением в бидистиллированной воде основных растворов. Основными растворами являлись государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов железа (III) и меди (II); йодид- и селенит-ионов с аттестованным значением массовых концентраций 1000,0 мг/дм<sup>3</sup>.

В качестве модификаторов использованы арилдиазоний тозилаты ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> с различными группами заместителей, полученные коллективом сотрудников кафедры биотехнологии и органической химии и органического синтеза Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета:



Для ВА-определения йода и селена модификатор наносили на серебряный электрод (AgЭ), для железа и меди – на золото-графитовый (ЗГЭ). Электродом сравнения и

вспомогательным электродом служили хлоридсеребряные электроды (ХСЭ) в растворе хлорида калия концентрации 1,0 моль/дм<sup>3</sup> с сопротивлением не более 3,0 кОм.

Массовую концентрацию неорганических элементов рассчитывали по методу добавки АС ионов неорганических элементов в анализируемый раствор.

Модификацию осуществляли выдерживанием электрода в водном растворе арилдиазониевой соли тозилатов при комнатной температуре в течение определенного времени либо электрохимически при  $E_{э} = 0,0$  В. Затем ОМЭ промывали дистиллированной водой. Подготовленный таким образом электрод использовали для определения  $I^-$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  методами вольтамперометрии.

Установлено, что высота тока пика  $I^-$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и диапазон линейности градуировочных графиков не зависит от способа модифицирования. Поэтому в дальнейшей работе ОМЭ готовили путем погружения рабочей поверхности электрода в раствор модификатора.

На примере арилдиазония тозилата с  $-NH_2$  – группой в качестве заместителя проведены исследования по выбору рабочих условий модифицирования AgЭ и ЗГЭ. Получены зависимости тока пика неорганических элементов от концентрации модификатора и времени модифицирования (рисунок 1).

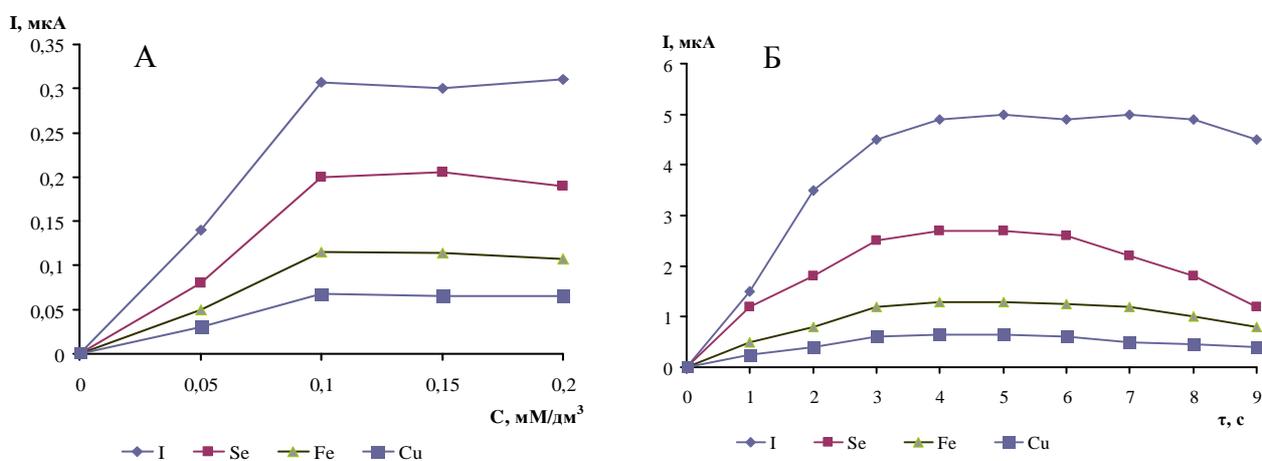


Рисунок 1 – Зависимости тока пика  $I^-$  и  $Se^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  от концентрации модификатора (А) и времени (Б) модифицирования электрода

А.  $C(I^-, Se^{4+}) = 0,1$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(Fe^{3+}, Cu^{2+}) = 1$  мг/дм<sup>3</sup>. Б.  $\tau = 30$  с

Как видно из рисунка 1, концентрация diazonium соли 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> и время экспозиции (3-5 с) являются наилучшими условиями создания ОМЭ. Установлено, что дальнейшее увеличение концентрации модификатора приводит к снижению аналитических сигналов  $I^-$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Данные эффекты можно объяснить образованием многослойных и менее прочных покрытий поверхности электрода органическими фрагментами при увеличении концентрации diazonium солей при продолжительном контакте с электродом.

На основании полученных результатов предложена методика получения ОМЭ: подготовленную подложку AgЭ либо ЗГЭ выдерживали в 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> растворе диазониевой соли с аминогруппой в качестве заместителя при комнатной температуре в течение 5 с. Затем модифицированный электрод промывали дистиллированной водой. Полученные в данных условиях ОМЭ электроды сохраняют стабильность в работе в течение двух суток и устойчивы при хранении в бидистиллированной воде.

Проведены исследования по выбору заместителей соли аридиазоний тозилата в качестве модификатора. Получены градуировочные зависимости I, Se<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> на электродах, модифицированных солями ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> с различными группами заместителей: – COOH, –NH<sub>2</sub> и –NO<sub>2</sub> и рассчитаны коэффициенты чувствительности (S, мА·дм<sup>3</sup>/г). На диаграммах (рисунок 2) показаны коэффициенты чувствительности различных типов электродов для определения неорганических элементов методами ВА.

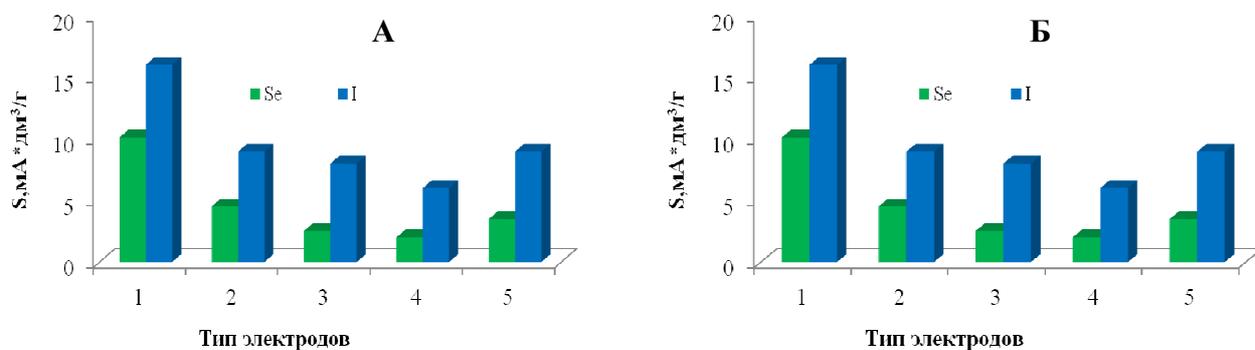


Рисунок 2 – Коэффициенты чувствительности электродов:

**А.** Для ВА-определения I и Se<sup>4+</sup>:

1. МАgЭ-NH<sub>2</sub>, 2. РГЭ(Se<sup>4+</sup>)/ РПЭ(I),

3. МАgЭ-NO<sub>2</sub>, 4. МАgЭ-COOH,

где МАgЭ – модифицированный серебряный электрод с различными группами заместителей (– COOH, –NH<sub>2</sub> и –NO<sub>2</sub>),

РГЭ – ртутно-графитовый электрод,

РПЭ – ртутно-пленочный электрод

**Б.** Для ВА-определения Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>:

1. ЗГЭ, 2. МЗГЭ-COOH,

3. МЗГЭ-NO<sub>2</sub>, 4. МЗГЭ-NH<sub>2</sub>,

где МЗГЭ – модифицированный золото-графитовый электрод с различными группами заместителей (– COOH, –NH<sub>2</sub>, –NO<sub>2</sub>)

Как видно из рисунка 2, максимальными коэффициентами чувствительности обладают электроды, модифицированные аридиазоний тозилатом с аминогруппой в качестве заместителя. Поэтому в качестве модификатора для создания ОМЭ при ВА-определении I, Se<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> выбрана соль аридиазоний тозилата с –NH<sub>2</sub>- группой в качестве заместителя.

На основании полученных результатов предложены методики создания ОМЭ и ВА-определения  $\Gamma$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ :

**Методика совместного ВА-определения йода и селена** на МАгЭ –  $\text{NH}_2$  основана на совместном накоплении  $\Gamma$  и  $\text{Se}^{4+}$  в течение 30-60 с при потенциале электролиза  $E_{\text{э}} = (0,00 \pm 0,05)$  В на фоне 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (рН = 2 - 3) с последующей регистрацией катодных пиков в дифференциально-импульсном режиме съемки вольтамперограмм при скорости развертки потенциала 25 мВ/с. Концентрацию ионов определяли методом добавок АС по высоте пиков токов в диапазоне потенциалов  $(-0,40 \pm 0,05)$  В для  $\Gamma^-$  и  $(-0,65 \pm 0,05)$  В для  $\text{Se}^{4+}$ .

На рисунке 3 показаны вольтамперограммы  $\Gamma$  и  $\text{Se}^{4+}$ , полученные в данных условиях.

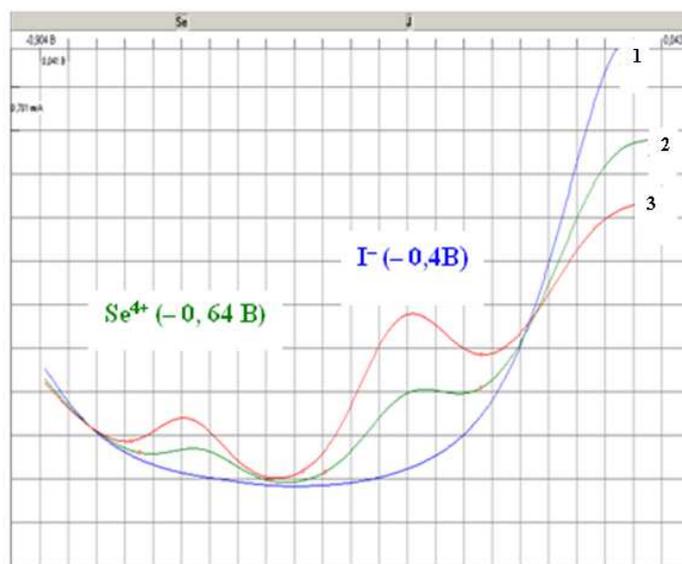


Рисунок 3 - Вольтамперограммы  $\Gamma^-$  и  $\text{Se}^{4+}$  на ОМЭ

1 – фоновый электролит 0,1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

2 –  $C(\Gamma^-) = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C(\text{Se}^{4+}) = 0,1 \text{ мг/дм}^3$ ; 3 –  $C(\Gamma^-) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C(\text{Se}^{4+}) = 0,2 \text{ мг/дм}^3$ ;

$E_{\text{н}} = 0,0 \text{ В}$ ;  $\tau = 30 \text{ с}$

Как видно (рисунок 3, график 2), на вольтамперограммах наблюдаются хорошо выраженные аналитические сигналы. Пик тока при потенциале  $E_{\text{п}1} = -0,64 \text{ В}$  соответствует аналитическому сигналу  $\text{Se}^{4+}$ , при  $E_{\text{п}2} = -0,3 \text{ В}$  – аналитическому сигналу  $\Gamma^-$ . При введении добавок АС элементов аналитические сигналы увеличиваются пропорционально введенным концентрациям (рисунок 3, график 3), что свидетельствует о возможности количественной оценки данных элементов.

При изучении взаимных влияний аналитических сигналов селена и йода установлено, что регистрация аналитических сигналов  $\text{Se}^{4+}$  в присутствии  $\Gamma^-$  допустима с погрешностью

15% в присутствии избытка йодид-ионов в 40 раз, а при определении йодид-ионов – избытка  $\text{Se}^{4+}$  в 200 раз.

Мешающие влияния на аналитические сигналы селена оказывают  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ; на йод  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в соотношении:  $\text{Se}^{4+}(\text{I}^-):\text{Э} = 50:1$ .

**Методика ВА-определения железа и меди** на МЗГЭ- $\text{NH}_2$  заключается в совместном накоплении  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в течение 30-60 с при потенциале электролиза  $E_{\text{э}} = -(1,00 \pm 0,05)$  В на фоне 0,02 М раствора трилона Б, без удаления кислорода из фонового электролита, с последующей регистрацией анодных пиков в режиме первой производной тока по потенциалу при ступенчатом изменении потенциала от  $-0,6$  В до  $0,6$  В. Методом добавок аттестованных смесей определяют концентрации элементов по высоте пика в диапазоне потенциала для железа минус  $(0,15 \pm 0,05)$  В и для меди  $(0,30 \pm 0,05)$  В.

На рисунке 4 показаны вольтамперограммы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , полученные в данных условиях.

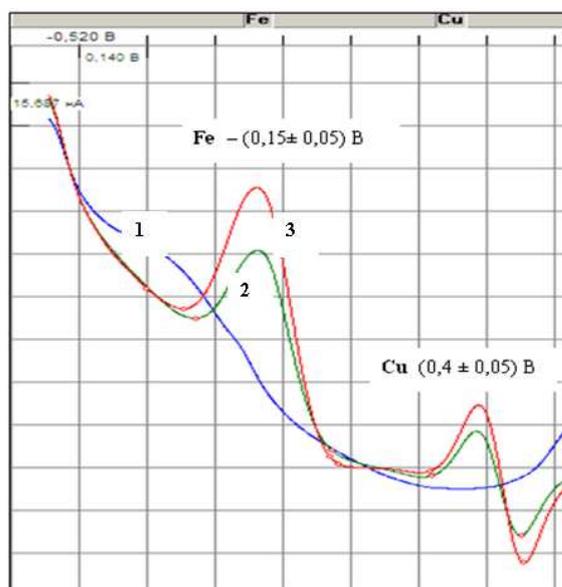


Рисунок 4 - Вольтамперограммы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на ОМЭ

1 – фоновый электролит - 0,02 моль/дм<sup>3</sup> трилон Б; 2 –  $C(\text{Fe}^{3+}) = 1$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{Cu}^{2+}) = 1$  мг/дм<sup>3</sup>;  
3 –  $C(\text{Fe}^{3+}) = 2$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C(\text{Cu}^{2+}) = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;  $E_{\text{э}} = -1,0$  В;  $\tau = 30$  с

Как видно (рисунок 4, график 2), на вольтамперограммах наблюдаются хорошо выраженные аналитические сигналы. Пики токов при потенциалах  $E_{\text{п}1} = -0,15$  В и  $E_{\text{п}2} = 0,4$  В соответствуют аналитическим сигналам  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  соответственно. При введении добавок АС элементов аналитические сигналы увеличиваются пропорционально введенным концентрациям (рисунок 4, графики 2), что свидетельствует о возможности количественной оценки данных элементов.

При изучении взаимных влияний аналитических сигналов железа и меди при их совместном присутствии на электроде установлено, что регистрация аналитических сигналов  $\text{Fe}^{3+}$  в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$  допустима с погрешностью 15% в присутствии избытка  $\text{Cu}^{2+}$  в 50 раз, а при определении  $\text{Cu}^{2+}$  – избытка  $\text{Fe}^{3+}$  в 30 раз. В ходе исследований установлено, что на аналитический сигнал  $\text{Fe}^{3+}$  оказывают мешающее влияние, в соотношении  $\text{Fe}^{3+} : \text{Э} : \text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  (20:1) и  $\text{Hg}^{2+}$  (100:1). Определению  $\text{Cu}^{2+}$ , в соотношении  $\text{Cu}^{2+} : \text{Э}$ , мешают  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  (20:1) и  $\text{Hg}$  (100:1).

В результате проведенных исследований предложены способ получения нового типа органо-модифицированного электрода с различными подложками и методики вольтамперометрического определения  $\text{I}^-$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Методики просты в исполнении и, в отличие от [4; 5], позволяют исключить использование металлической ртути для формирования электрода, а также проводить измерения без аэрирования электролита инертными газами (азот, аргон) с погрешностью (Sr) не более 15%.

### Список литературы

1. Будников Г.К. В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине / Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, В.Н. Майстренко. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. – 416 с.
2. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.3.2.1078-01. Издание официальное. – М., 2001. – 269 с.
3. Трусова М.Е. Иодирование и диазотирование-иодирование ароматических соединений. Синтез, строение и свойства стабильных арилдиазоний тозилатов : дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2009. – 162 с.
4. ФР.1.31.2011.09196, МУ 08–47/247. Зерно и продукты его переработки, силос из зеленых растений, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания железа, йода, кобальта, марганца, мышьяка, никеля, ртути и селена. Свид. 01.00143.2008 от 26.10.2010 / ТПУ. – Томск. – 69 с.
5. ФР.1.31.2005.01637, МУ 08–47/136. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). Свид. № 08-47/136 от 22.03.2005 / ТПУ. – Томск. – 68 с.

6. Filimonov V.D. et al. Unusually Stable, Versatile and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures and Syntetic Applicability // Org. Letter. – 2008. – V. 10. – P. 3961–3964.

**Рецензенты:**

Полищук О.Х., д.х.н., профессор, зав. кафедрой Федерального государственного образования «Томский государственный педагогический университет», г. Томск.

Отмахов В.И., д.т.н., профессор кафедры аналитической химии Томского государственного университета, г. Томск.