

**МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОЯ
МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

А.О. Гусар

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

**MODIFICATION OF CARBON-CONTAINING ELECTRODES BY ARYLDIAZOLE SALTS BY
VOLTAMPROMETRY**

A.O. Gusar

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry E.V. Dorozhko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: anngsa@mail.ru

Abstract. This article is concerned with the aryldiazonium salts application as modifiers for the development of new organically modified solid carbon-containing electrodes by voltammetry. Various electrode materials and modification conditions (residence time in solution, concentration, background electrolytes, etc.)

Введение. Поиск новых электродных материалов и модификаторов электродной поверхности в методе вольтамперометрии, расширяют возможности данного метода при определении как неорганических, так и органических веществ, позволяя повысить чувствительность метода. Несмотря на широкий спектр органических модификаторов, используемых для модификации твердых электродов, наиболее перспективными органическими агентами для поверхностной модификации электродов являются соли арилдиазония $ArN_2^+JO_3^-$ [1], которые в ходе электролиза обеспечивают ковалентное связывание функциональных групп Ar с поверхностью электрода (рис.1).

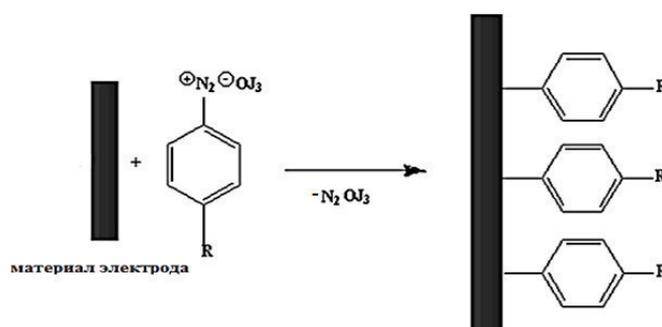


Рис.1. Схема модификации поверхности электрода

Поверхностная модификация путем де-дiazонирования солей арилдиазония (электрохимически, фотохимически или химически) была предметом устойчивого интереса в течение последних 25 лет. Впервые применение ароматических солей диазония как реагентов для модификации поверхностей началось с работы Delamar [2].

Новизна данной работы обусловлена тем, что разработка новых органо-модифицированных твердых углеродсодержащих электродов, модифицированных йодатными солями арилдиазония химическим способом, позволяет определять широкий ряд элементов с более высокой чувствительностью и селективностью.

Экспериментальная часть. В работе в качестве рабочих электродов использовались углеродсодержащий, стеклографитовый и углеситаловый электроды, которые выдерживались в растворах тозилатных солей арилдиазония ($[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$, $[\text{CNC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$). В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались хлоридсеребряные электроды. Рабочими концентрациями растворов диазониевых солей для модификации были выбраны 10, 20, 30, 60 мг/дм³. Для оценки обратимости электродных процессов на углеродсодержащих электродах до и после химической модификации использовалась эквимольная смесь гексацианоферратных солей $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ 0,25 М (фон 0,5 М KCl). Время выдерживание при модификации углеродсодержащих электродов составляет 2, 5, 10, 30, 60, 300 секунд.

Результаты. В ходе исследования (рис.2), установлено, что токи окисления и восстановления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ максимальны для $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ модификатора стеклографитового электрода при времени выдерживания индикаторного электрода в растворе йодатной соли арилдиазония с фенильным заместителем в течении 4 секунд и концентрации модификатора 10 мг/л (ΔI 230 %).

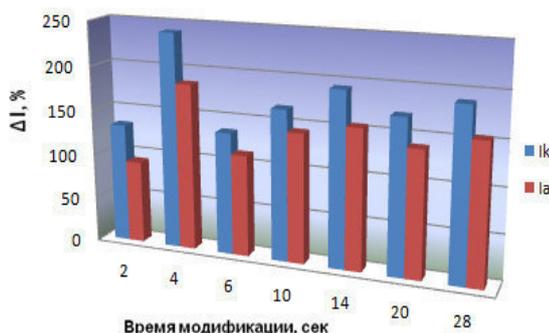


Рис.2. Модификация стеклографитового электрода $[\text{COONC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{OJ}_3$ концентрация 10 мг/л

Для более точного описания механизма протекающих на электроде процессов потребовалось проведение исследования морфологии электродной поверхности. Исследования проводились с применением сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA и вольтамперометрического анализатора ГА-2.

Первый образец представляет собой поверхность чистого стеклографитового электрода, применявшегося в качестве рабочего, до добавления в ячейку обратимой пары $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На поверхности образца наблюдается выборочная микропористость (рис. 3 А). Размер пор не превышает 10 мкм. На поверхности наблюдается небольшое загрязнение посторонней фазой, имеющей вид глобулярных частиц. Предположительно, данная фаза представляет собой частицы соли, входящей в состав фонового электролита.

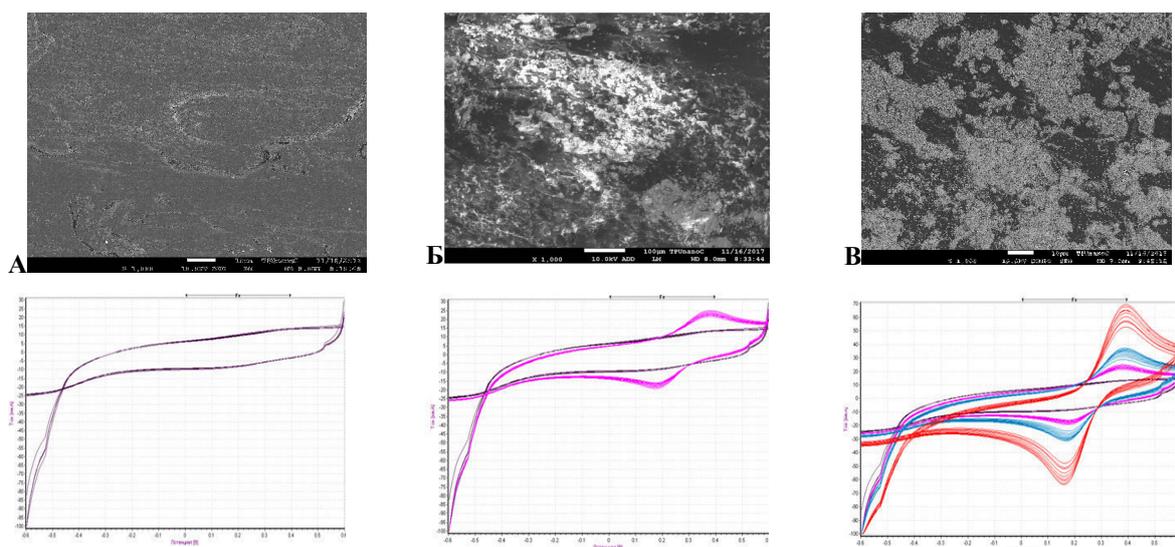


Рис. 3. Изучение морфологии поверхности стеклографитового электрода при помощи микроскопии и вольтамперометрии: А - поверхность стеклографитового электрода без модификатора; Б – поверхность электрода после добавления в ячейку обратимой пары $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$; В - поверхность стеклографитового электрода после модификации (выдерживание в растворе арилдиазониевых солей)

Второй образец представляет собой поверхность стеклографитового электрода после внесения в ячейку обратимой пары $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. На микроскопическом снимке наблюдаются агрегаты гексацианоферрата калия 2 и 3 на поверхности электрода, закрывающие микропоры стеклографита. Наблюдаются участки с вкраплениями более тяжелой фазы, обладающей более высокой атомной массой (рис. 3 Б). Предположительно, эта фаза соответствует железосодержащему гексацианоферрату.

Третий образец представляет собой поверхность стеклографитового электрода после модификации арилдиазониевыми солями (концентрация арилдиазониевых солей 10 мг/л). На микроскопическом снимке (рис. 3 В) наблюдаются слоистые агрегаты неправильной формы, состоящие из двух фаз с более высокой атомной массой, чем углерод, из которого состоит подложка. Помимо этого, наблюдаемые агрегаты обладают более высокой атомной массой, чем агрегаты, находившиеся на поверхности второго образца, что доказывает факт протекания химической реакции на поверхности стеклографитового электрода. На вольтамперометрической кривой наблюдается пик при потенциале +0,2, что соответствует ранее полученному отклику солей.

Заключение. Таким образом, установлено, что наиболее подходящим материалом рабочего электрода является стеклографит, а максимальные значения токов достигаются при использовании модификатора $[COONC_6H_4N_2]OJ_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F.Berger et all // *Electrochimica Acta.* – 2008. – V.53. – P.2852-2861
2. Delamar M., Hitmi R. and other. Covalent modification of carbon surface by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts // *J.Am.Chem Soc.* – 1992 –V.114 – P.5883-5884.