

УДК 543.55

## **ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА**

**С.С. Рясенский, Е.А. Гурьянова, А.А. Петрова**

Тверской Государственный университет  
*Кафедра неорганической и аналитической химии*

Показана возможность иммобилизации 8-оксихинолина на поверхности полианилина с целью изготовления вольтамперометрического сенсора.

**Ключевые слова:** полианилин, иммобилизация, вольтамперометрический сенсор, хелатообразующее соединение.

Сорбционное концентрирование на поверхности позволяет существенно повысить чувствительность определения, а модифицирование поверхности специфическими аналитическими реагентами способствует увеличению селективности анализа.

Если в качестве поверхности, предназначенной для закрепления аналитических реагентов, использовать пленку электропроводных полимеров, то становится возможным создание ионометрических или амперометрических сенсоров.

Для усиления селективной адсорбции ионов металлов в качестве аналитических реагентов целесообразно использовать хелатообразующие соединения, иммобилизованные на поверхности. Таким образом, целью настоящей работы было создание вольтамперометрического сенсора на основе иммобилизованного на поверхности электропроводного полимера – хелатообразующего соединения.

Для работы в качестве электропроводного полимера был выбран полианилин (ПАНи) – один из хорошо изученных электропроводных полимеров [2–4]. Для иммобилизации на поверхности использовали 8-оксихинолин (8-Ох) – соединение, которое способно образовывать устойчивые комплексы со многими катионами металлов [1]. Для иммобилизации 8-Ох на поверхности ПАНи мы воспользовались рекомендациями [3; 4]. Процесс иммобилизации мы совместили с электрохимическим синтезом ПАНи на поверхности платиновой подложки в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА). При этом использовалась обычная трехэлектродная схема, состоящая из платиновой пластинки в качестве рабочего электрода, графитового вспомогательного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Электрохимический синтез проводили в среде 1 М HCl. На рис. 1 представлена диаграмма циклической вольтамперометрии (ЦВА), полученной в процессе иммобилизации 8-Ох. Как видно из рис. 1, полученная диаграмма ЦВА существенно отличается от аналогичной

для ПАНи [2], что, вероятно, свидетельствует об иммобилизации 8-Ох. Наблюдается рост от цикла к циклу катодных и анодных пиков, что соответствует увеличению количества синтезированного полимера, одновременно визуально наблюдался рост толщины слоя полимера на поверхности подложки.

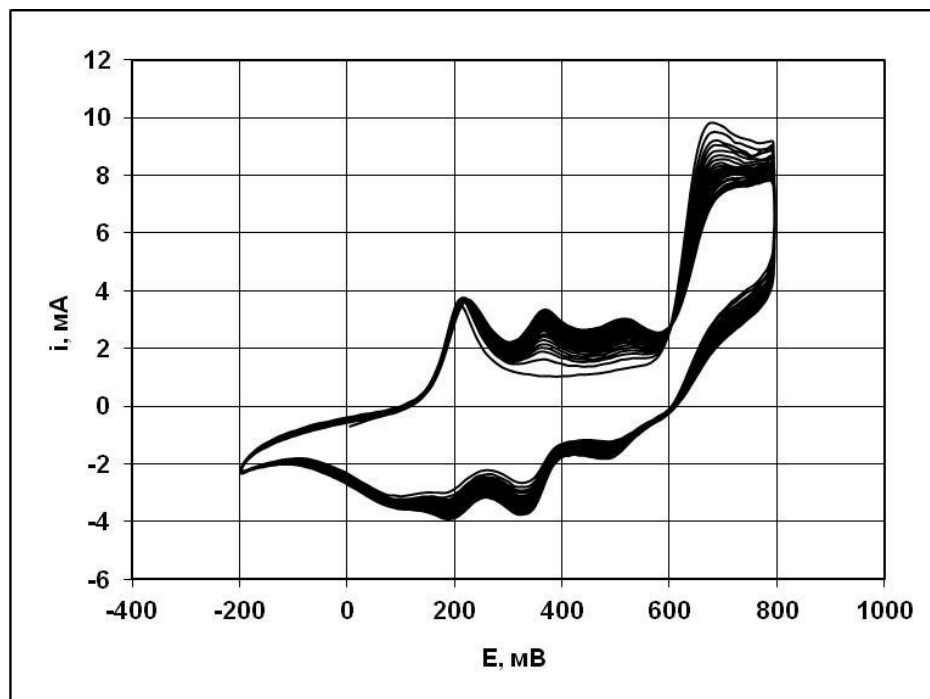


Рис. 1. Диаграмма ЦВА процесса иммобилизации 8-Ох в ПАНи

Известно, что иммобилизация хелатообразующих агентов на поверхности твердых веществ может существенным образом повлиять на процессы комплексообразования. Поскольку в настоящее время сведений о свойствах иммобилизованного 8-Ох в ПАН практически нет, мы посчитали возможным в первом приближении не учитывать влияние ПАНи на хелатообразующую способность иммобилизованного 8-Ох. Для оценки возможности иммобилизованного 8-Ох связывать некоторые катионы мы помещали изготовленный вольтамперометрический сенсор в 0,2 М раствор хлорида железа (III) на 2 минуты. Учитывая рекомендации [5], pH этого раствора поддерживался ацетатным буферным раствором в интервале 3,8 – 4,0. После извлечения из раствора  $\text{FeCl}_3$  и промывки сенсор подключали по трехэлектродной схеме к потенциостату и записывали ЦВА в интервале  $-0,2 - +0,8$  В относительно хлорсеребряного электрода (рис. 2).

Как видно из рис. 2, после контакта сенсора с раствором хлорида железа (III) на кривой ЦВА появляется дополнительный катодный пик.

Вероятно, это связано с восстановлением  $\text{Fe}^{3+}$  хелатированного иммобилизованным 8-Ох.

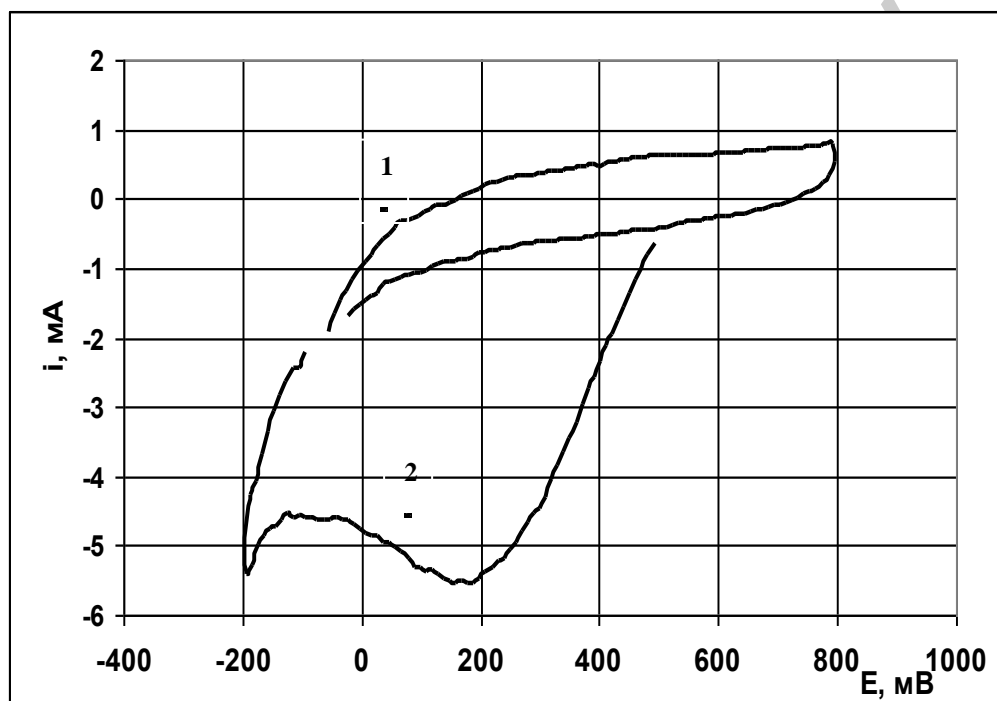


Рис. 2. Диаграмма ЦВА вольтамперометрического сенсора 1– до контакта с 0,2 М раствором  $\text{FeCl}_3$ , 2– после контакта

Следует отметить, что симметричного анодного пика, соответствующего окислению  $\text{Fe}^{2+}$  после его получения в результате электрохимического восстановления нет.

Для объяснения этой особенности мы воспользовались методом математического моделирования с использованием компьютерной программы RSS [6]. Результаты моделирования комплексообразования ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в присутствии 8-Ох представлены в виде диаграммы распределения всех форм металла на рис. 3.

Как видно из рис. 3, диапазоны pH в которых существуют комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , существенно различаются. Так, если  $\text{Fe}^{3+}$  образует комплексы при  $\text{pH} > 2$ , то  $\text{Fe}^{2+}$  – при  $\text{pH} > 5$ . Вероятно, эта закономерность справедлива и для иммобилизованного 8-Ох. Построение диаграммы ЦВА для изготовленного сенсора производилось при циклировании потенциала в кислой среде ( $\text{pH} = 2$ ). При этом значении pH,  $\text{Fe}^{3+}$  удерживается иммобилизованным 8-Ох, а  $\text{Fe}^{2+}$  – нет. Поэтому, как только произошло восстановление:  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ , образовавшийся ион  $\text{Fe}^{2+}$  мигрирует в раствор и при переходе потенциала сенсора из катодной в анодную область уже не окисляется. Очевидно, процессу окисления способствует высокая электропроводность ПАН.

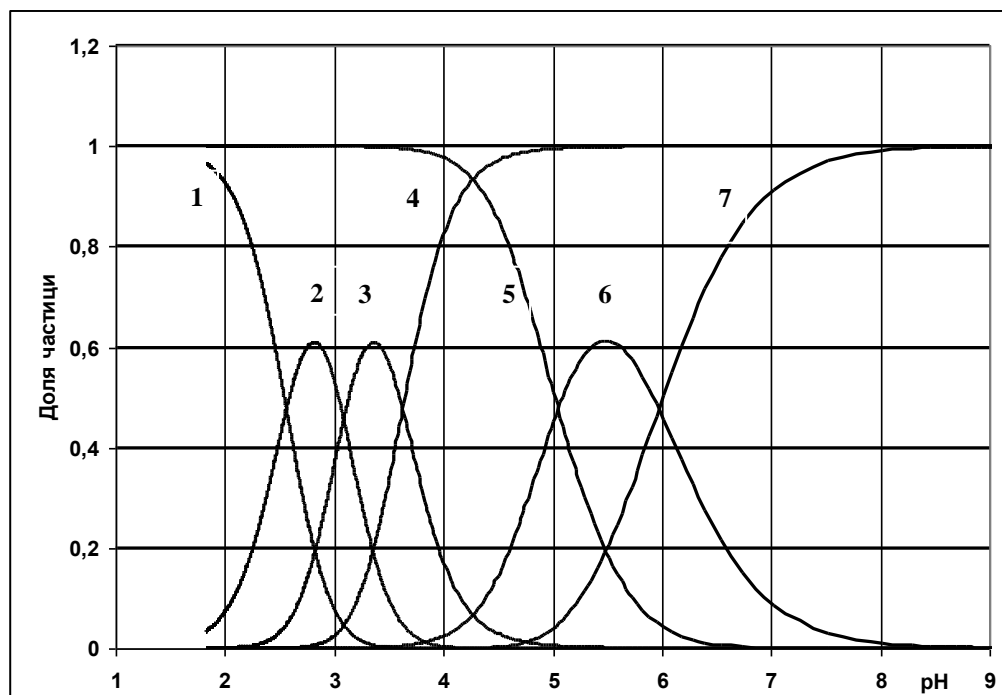


Рис. 3. Диаграмма распределения всех частиц, содержащих  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , в присутствии 8-Ох: 1 –  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 –  $\text{Fe}^{3+}\text{Ox}$ ; 3 –  $\text{Fe}^{3+}(\text{Ox})_2$ ; 4 –  $\text{Fe}^{3+}(\text{Ox})_3$ ; 5 –  $\text{Fe}^{2+}$ ; 6 –  $\text{Fe}^{2+}\text{Ox}$ ; 7 –  $\text{Fe}^{2+}(\text{Ox})_2$

Образовавшийся ион  $\text{Fe}^{2+}$  мигрирует в объем раствора и его концентрация у поверхности сенсора становится незначительной. Поэтому при переходе потенциала сенсора из катодной в анодную область окисление  $\text{Fe}^{2+}$  практически не происходит, а следовательно, и не появляется соответствующий анодный пик.

В целом выявленные закономерности взаимодействия изготовленного вольтамперометрического сенсора с раствором  $\text{FeCl}_3$  позволяют использовать его для определения содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе.

#### Список литературы

1. Виноградов А. В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М.: Наука, 1979. 328 с.
2. Тарасевич М.Р., Орлов Ф.Б., Школьников Е.И. Электрохимия полимеров. М.: Химия, 1990. 255 с.
3. Горелов И. П., Рясенский С. С. Сенсоры на основе электропроводных полимеров в аналитической химии // Сенсор. 2004. № 1, С 2 – 14.
4. Горелов И.П., Рясенский С.С. Полианилин: стандартизация методов синтеза и методов испытания продукта // «Физико-химия полимеров»: сб. науч. тр. Тверь: 2005. С. 224-230.

5. Андреев В.Н., Овсянникова Е.В., Алпатова Н.М. Имобилизация фталоцианинов в проводящих полимерах полианилин – тетрасульфотахоцианин меди // Электрохимия. 2010. Т.46, № 9, С 1125 – 1132.
6. Рясенский С.С. Математическое моделирование гомогенных химических равновесий. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. 117 с.

## VOLTAMMETRIC SENSOR BASED ON 8-OXYQUINOLINE

S.S. Ryasensky, E.A. Guryanova, A.A. Petrova

Tver State University

*Chair of inorganic and analytical chemistry*

The possibility of immobilization of 8-oxyquinoline on the polyaniline surface was shown to making voltammetric sensor

**Keywords:** *polyaniline, immobilization, voltammetric sensor, chelating compounds.*

*Сведения об авторах:*

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – канд. хим. наук, доцент, декан химико-технологического факультета, Тверского государственного университета, e-mail: [p000199@mail.ru](mailto:p000199@mail.ru)

ГУРЬЯНОВА Екатерина Александровна – студентка химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

ПЕТРОВА Анастасия Анатольевна – магистр химии, аспирантка химико-технологического факультета Тверского государственного университета, инженер-химик, ООО «Тверь Водоканал», e-mail: [nastia87@mail.ru](mailto:nastia87@mail.ru)