

УДК 543.2: 54.412.2

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ В АДсорбЦИОННОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Г. В. Прохорова, В. М. Иванов

(кафедра аналитической химии)

Систематизированы и обсуждены литературные данные (1987–2000) по применению гетероциклических азосоединений для определения следов металлов в природных и биологических объектах с помощью адсорбционной инверсионной вольтамперометрии.

Предварительное адсорбционное концентрирование успешно применяют для инверсионного вольтамперометрического определения следов веществ, которые невозможно сконцентрировать на электроде в результате электролиза [1, 2]. К таким веществам относятся не только органические соединения, но и ионы металлов, малорастворимых в ртути или электронеактивных в диапазоне потенциалов поляризации ртутного электрода. Для определения ионов таких металлов методом катодной инверсионной вольтамперометрии их можно сконцентрировать на поверхности стационарного ртутного электрода в виде комплекса с поверхностно-активным органическим лигандом. В качестве таких лигандов пригодны органические реагенты с О- или N-донорными (8-гидроксихинолин, диоксими, гидроксиазосоединения) и S-донорными (дитиокарбаминаты, меркаптохинолин) атомами [3].

В последнее десятилетие разработаны высокочувствительные методики определения ионов металлов, в которых для их адсорбционного концентрирования используют гетероциклические азосоединения (табл. 1). Эти реагенты известны давно, хорошо и полно охарактеризованы их свойства и возможности использования в химических и некоторых инструментальных методах анализа [4].

Органический реагент, пригодный для успешного концентрирования ионов металлов на поверхности ртутного электрода, должен обладать рядом свойств:

1) быть поверхностно-активным, т.е. он должен либо хемосорбироваться, либо адсорбироваться на электроде (желательно, чтобы адсорбция проходила быстро и обратимо);

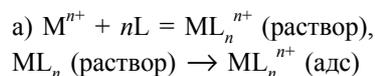
2) селективно взаимодействовать с определяемым ионом; реакция комплексообразования должна протекать быстро;

3) образовывать устойчивый адсорбированный комплекс, обладающий свойствами, пригодными для прямого или косвенного определения иона металла.

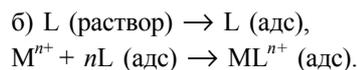
Последнее требование означает, что при катодной развертке потенциала из адсорбированного комплекса должно происходить восстановление либо центрального атома (механизм I, пригодный для прямого определения ионов металла), либо лиганда (механизм II, пригодный для косвенно-

го определения ионов металла). Иногда адсорбированный комплекс катализирует выделение водорода (механизм III, также пригодный для аналитических целей). Схематически это выглядит так:

I. Стадия адсорбционного концентрирования

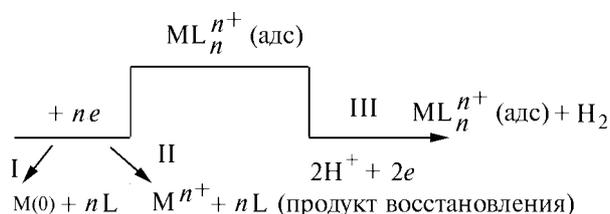


или



Трудно сказать, какой из этих двух вариантов наиболее предпочтителен [5], особенно если скорости адсорбции и химической стадии сравнимы. Но в ряде случаев незначительное различие электрокапиллярных кривых ртутного электрода в растворе свободного лиганда и комплекса указывает на то, что более вероятен вариант (б).

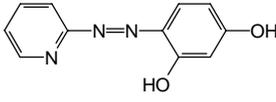
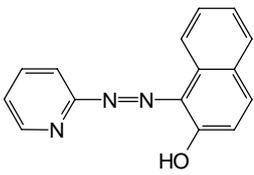
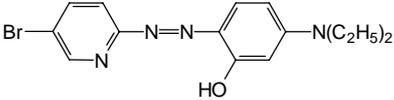
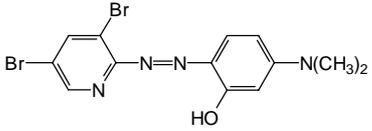
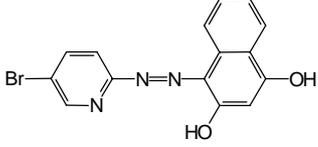
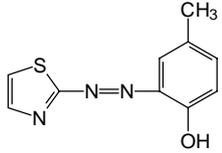
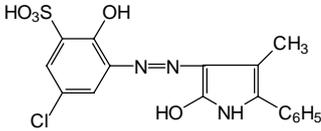
II. Стадия регистрации катодной инверсионной вольтамперограммы



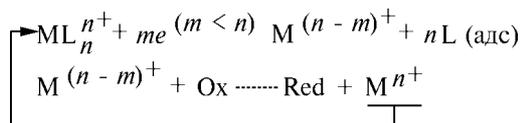
При протекании электродной реакции по механизму I катодный пик наблюдается при более положительных потенциалах, чем пик восстановления лиганда, если последний электроактивен. Этот механизм реализуется для ионов меди и висмута [6, 7]. Если реагент электроактивен, то возникает проблема наложения пиков, аналогичная той, что наблюдается при спектрофотометрическом определении в случае близких значений максимумов светопоглощения реагента и комплекса. В ряде случаев оптимизация рН фона позволяет увеличить ΔE (разность потенциалов пиков реагента и комплекса).

Таблица 1

Гетероциклические азосоединения, используемые в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии

| Название (аббревиатура) | Формула реагента |
|--|---|
| 4-(2-Пиридилазо)резорцин (ПАР) |  |
| 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) |  |
| 2-(5-Бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол (5-Br-ПААФ) |  |
| 2-(3,5-Дибром-2-пиридилазо)-5-диметиламинофенол (3,5-Br-ПААФ) |  |
| 4-[2-(5-Бром-2-пиридилазо)-1,3-диоксинафталин (5-Br-ПАДОН) |  |
| 2-(2-Тиазолилазо)- <i>n</i> -крезол (<i>n</i> -ТАК) |  |
| 4-[(5-Хлор-2-гидрокси-3-сульфофенил)азо]-5-гидрокси-3-метил-1-фенилпиразол (мордант красный 19, МК 19) |  |

Если восстановление центрального атома по механизму I протекает не до нулевой, а до какой-то промежуточной степени окисления, то для повышения чувствительности определения можно воспользоваться гомогенной каталитической реакцией с участием окислителя, например BrO_3^- или NO_2^- [8].



Механизм II, включающий восстановление лиганда из адсорбированного комплекса, очень ценен для определения электронеактивных в данных условиях ионов, например, алюминия(III) или молибдена(VI) [9]. В этом случае высота катодного пика лиганда на вольтамперограмме до некоторой предельной концентрации, соответствующей полному заполнению поверхности электрода, линейно зависит от концентрации ионов металла в растворе.

Появления каталитических волн водорода (механизм III, характерный для комплексов ионов переходных элементов с диоксимами [10]) на вольтамперограммах комплексов с реагентами, приведенными в табл. 1, не отмечено.

Наличие группы $-\text{N}=\text{N}-$ обуславливает электрохимическую активность гетероциклических азосоединений. Восстановление азогруппы на ртутном электроде протекает обратимо с участием двух электронов и двух протонов, и скорость электродного процесса контролируется диффузией азосоединения к электроду [11]. Эти данные получены с помощью классической полярографии для диапазона концентраций ПАР 10^{-3} – 10^{-4} М. Как и следовало ожидать [12], при более низких концентрациях ПАР

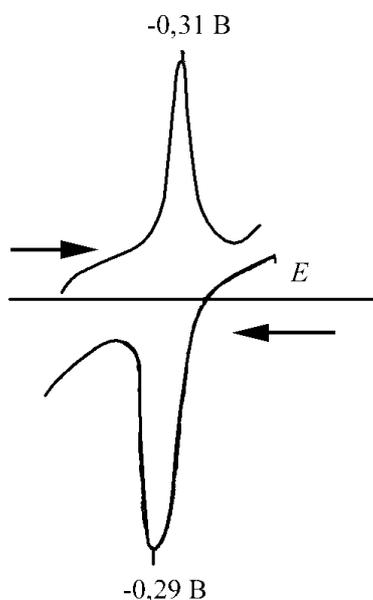


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-6}$ М раствора ПАР на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,75 [9]

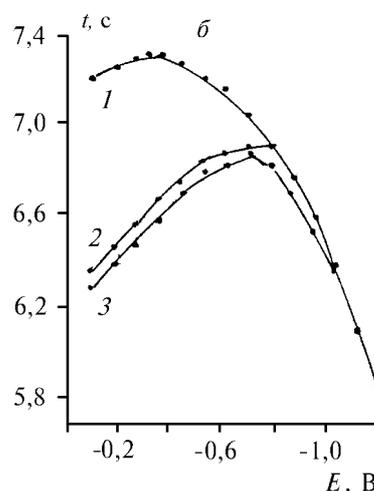
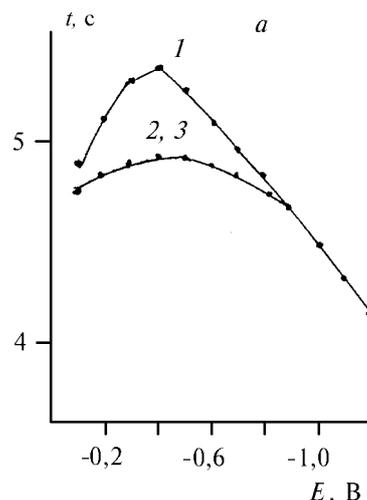


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые ртутного электрода в присутствии 5-Br-ПААФ на фоне $0,1 \text{ M NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (а) [6] и $0,01 \text{ M NaOH}$ (б) [7]: 1 – фон; 2 – фон + $5 \cdot 10^{-5}$ М 5-Br-ПААФ; 3 – то же + $3 \cdot 10^{-7}$ М Cu(а) и $2 \cdot 10^{-7}$ М Bi (б)

получаются несколько иные результаты. На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма $5 \cdot 10^{-6}$ М раствора ПАР на фоне ацетатного буферного раствора с pH 4,75 [9].

Обратимый характер электродного процесса подтверждается наличием четких катодного и анодного пиков, но симметричная треугольная форма пиков характерна для электродных процессов с участием адсорбированных на поверхности электрода веществ [12].

Способность гетероциклических азосоединений адсорбироваться на поверхности ртутного электрода подтверждается данными электрокапиллярных измерений. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены электрокапиллярные кривые ртутного электрода в присутствии 5-Br-ПААФ в $0,1 \text{ M NH}_3\text{--NH}_4\text{NO}_3$ [6] и $0,01 \text{ M NaOH}$ [7]. Уменьшение

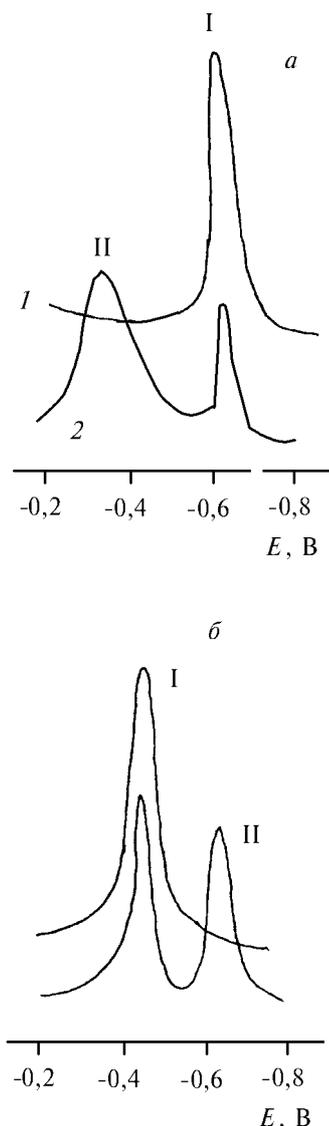


Рис. 3. Катодные инверсионные вольтамперограммы комплексов 5-Br-ПААФ с Cu(II) на фоне 0,1 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (а) [6] и с Mo(VI) на фоне 0,1 М ацетатного буферного раствора с рН 4,8 (б) [9]. Концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М 5-Br-ПААФ, $5 \cdot 10^{-7}$ М Cu(II) или Mo(VI)

времени жизни капли при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой указывает на преимущественную адсорбцию диссоциированной формы 5-Br-ПААФ. В присутствии комплекса меди(II) дальнейшего уменьшения времени жизни капли не наблюдается (рис. 2, а, кривые 2 и 3) в отличие от комплекса висмута(III), когда взаимное расположение кривых для свободного лиганда и комплекса (рис. 2, б, кривые 2 и 3) указывает на более сильную адсорбцию комплекса.

В присутствии ионов металлов на катодных инверсионных вольтамперограммах кроме пика восстановления свободного лиганда (пик I) появляется новый пик (пик II),

обусловленный восстановлением комплекса. Если центральный атом комплекса в данных условиях электроактивен, пик II появляется при более положительных потенциалах, чем пик I, как это показано на рис. 3, а. Это обусловлено восстановлением центрального атома из адсорбированного комплекса, о чем свидетельствует иная, чем у пика восстановления лиганда, форма, и близость его потенциала к потенциалам восстановления свободных ионов металла.

Интересный случай наблюдается при регистрации вольтамперограмм 5-Br-ПААФ в присутствии молибдена(VI) [9] – при потенциале, примерно на 0,2 В более отрицательном, чем для пика I, на вольтамперограмме появляется пик II (рис. 3, б). Поскольку в этих условиях молибден(VI) электроинертен, то в отсутствие 5-Br-ПААФ в данном интервале потенциалов пики не наблюдались. Идентичность формы пиков I и II, одинаковые зависимости их потенциалов от рН фона, а также их высот от скорости развертки потенциала и времени задержки (X_v - и X_t -критерии [12]) позволяют считать, что в данном случае наличие обоих пиков обусловлено восстановлением лиганда: пик I – восстановлением свободного лиганда, пик II – восстановлением лиганда из адсорбированного комплекса. Высоты обоих пиков линейно зависят от концентрации молибдена(VI) в растворе, пик I уменьшается, а пик II растет с повышением концентрации молибдена. Поскольку потенциалы пиков существенно ($\sim 0,2$ В) различаются, их можно использовать как для прямого (пик II), так и для косвенного (пик I) определения молибдена(VI).

Чувствительность определения при прочих постоянных условиях (состав и рН фона, площадь поверхности электрода, скорость перемешивания на стадии концентрирования) зависит от потенциала и времени адсорбционного концентрирования. Правильно выбрав значение потенциала (рис. 4, а) электрода и время концентрирования (рис. 4, б), можно не только достичь весьма низких пределов обнаружения (по литературным данным, для рассматриваемых реагентов это $(2-5) \cdot 10^{-11}$ М при времени концентрирования 120–300 с), но и обеспечить достаточно широкий динамический интервал линейной зависимости пика II от концентрации ионов металла в растворе.

В табл. 2 систематизированы данные по применению гетероциклических азосоединений для определения следов ионов металлов в природных и биологических объектах. В ряде случаев удается достичь весьма высокой селективности определения. Так, с помощью 5-Br-ПААФ можно определять титан(IV) в присутствии 5000-кратных количеств железа(III) [27], кобальт(II) в присутствии 1000-кратных количеств марганца(II), меди(II) и железа(III) [23].

Т а б л и ц а 2

Применение гетероциклических азосоединений для вольтамперометрического определения металлов

| Реагент | Ион | Электрод, $E_{\text{адс}}$, фон, $E_{\text{пика}}$, способ регистрации | c_{min} , р, М ($t_{\text{адс}}$, с) | Объект анализа | Лит. |
|------------|---------|--|---|--------------------------------------|-----------|
| ПАР | Bi(III) | СРЭ, 0,1 М $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ | волосы человека | 13 |
| | Mo(VI) | СРЭ, -0,4 В, 0,35 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 0,35$ М CH_3COOH (рН 4,74) + $1,6 \cdot 10^{-3}$ М NaBrO_3 ; -0,65 В; ДИВА | $2,3 \cdot 10^{-9}$ (0) | | 8 |
| | Ni(II) | СРЭ; -0,94 В -0,85 В; 0,3 М $\text{NaOH} + 0,05$ М $\text{Na}_3\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $8,5 \cdot 10^{-8}$ (0) | природные воды | 14 |
| | Tl(I) | СРЭ; +0,2 - 0,0 В; HCl - гидрофталат калия (рН 3,4); -0,3 В | $3 \cdot 10^{-9}$ | | 15 |
| | U(VI) | СРЭ; -0,4 В, боратный буферный раствор, рН 8,8-9,8; -0,65 В | $2 \cdot 10^{-10}$ | морская и питьевая вода | 16-18, 19 |
| ПАН | Au(III) | Hg -Э(ВК); -0,2 В; Na_2SO_4 (рН 9,35); -0,82 В; ДИВА | $3 \cdot 10^{-8}$ (180) | | 20 |
| | Cu(II) | СРЭ; -0,7 В; 0,013 М $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ (рН 4,0) | 0,2 нг/мл (60) | речная вода | 21 |
| | Ni(II) | без накопления; 0,05 М ацетатный буферный раствор (рН 5,7); -0,65 В; ВЛРП | $1 \cdot 10^{-8}$ | | 22 |
| 5-Br-ПААФ | Bi(III) | Hg -Э(ВК); -0,4 В; 0,01 М NaOH ; ВЛРП | $7,5 \cdot 10^{-11}$ (120) | волосы человека | 7 |
| | Co(II) | Hg -Э(ВК); -0,2 В; 0,012 М $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ (рН 11, NaOH); ДИВА (1,5 и 2,5 порядков) | $1,5 \cdot 10^{-10}$ (60) | то же | 23 |
| | Cr(III) | СРЭ; -0,25 В; 0,5 М ацетатный буферный раствор (рН 3,2); -0,35 В; ВЛРП | $9 \cdot 10^{-10}$ (30) | просо, рис | 24 |
| | Cu(II) | СРЭ; -0,2 В; 0,1 М $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$ (рН 9,0); -0,35 В; ДИВА | $1 \cdot 10^{-8}$ (300) | | 6 |
| | Fe(III) | СРЭ; -0,55 В; $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ (рН 8,5); -0,8 В | $2 \cdot 10^{-10}$ | волосы человека, водопроводная вода, | 25 |
| | Nb(V) | Hg -Э(ВК); -0,6 В; 0,6%-я винная кислота + 5%-ный NaOH ; -1,3 В | $5 \cdot 10^{-11}$ | | 26 |
| | Ti(IV) | Hg -Э(ВК); 0,2 В; 0,01 М гидрофталат калия- HCl (рН 3,6); ДИВА | $3 \cdot 10^{-10}$ (180) | | 27 |
| | Tl(I) | Hg -Э(ВК); 0,2 В; 0,01 М HCl + гидрофталат калия (рН 3,4); -0,3 В | $3 \cdot 10^{-10}$ | | 28 |
| | V(V) | СРЭ; -0,24 В; 0,02 М ацетатный буферный раствор (рН 4,5) | $5 \cdot 10^{-10}$ | Питьевая вода | 28 |
| | V(V) | Hg -Э(ВК); ацетатный буферный раствор (рН 4,5); производная ВА (1,5 и 2,5 порядков) | $2,5 \cdot 10^{-11}$ | водопроводная вода | 29 |
| | V(V) | СРЭ; ацетатный буферный раствор (рН 4,5) | $5 \cdot 10^{-10}$ | руды | 30 |
| | U(VI) | СРЭ; рН 7,8; -0,65 В; ВЛРП | | морская вода | 31 |
| 5-Br-ПАДОН | Co(II) | Hg -Э(ВК); 0,15 М $\text{NaOH} + 0,003\%$ -й тритон X-100; -0,9 В; ДИВА | $1 \cdot 10^{-10}$ | чай, природные воды, волосы человека | 32 |

Продолжение табл. 2

| | | | | | |
|-------|---------|---|--------------------------|------------------|----|
| n-ТАК | Fe(III) | СРЭ; -0,40 В; ЕРРS-буферный раствор (рН 8,0); -0,53 В; ВЛРП | $1 \cdot 10^{-10}$ (300) | морская вода | 33 |
| | V(V) | СРЭ; 0,0 В; ацетатный буферный раствор (рН 4,2); -0,53-0,45 В; ДИВА | $8 \cdot 10^{-9}$ (300) | минеральные воды | 34 |

Примечания. СРЭ – статический ртутный электрод; Hg-Э (ВК) – ртутный электрод типа «висячая капля»; t – время адсорбционно-го накопления; ДИВА – дифференциальная импульсная вольтамперометрия; ВЛРП – вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала.

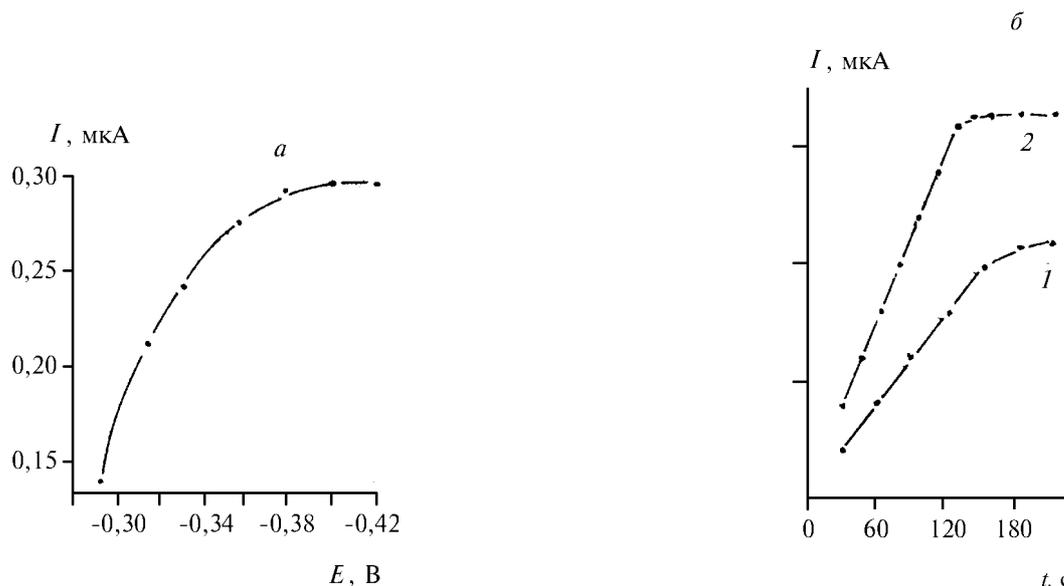


Рис. 4. Влияние потенциала (а) и времени (б) адсорбционного накопления на величину тока пика на вольтамперограмме комплекса 5-Br-ПААФ с Vi(III) на фоне 0,01 М NaOH [7] (концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М 5-Br-ПААФ; $3 \cdot 10^{-8}$ Vi(III) (1, б) и $6 \cdot 10^{-8}$ М Vi(III) (2, б); $E_a = -0,40$ В

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. van den Berg C.M.G. // *Analyst*. 1989. **114**. P. 152.
2. van den Berg C.M.G. // *Anal. Chim. Acta*. 1991. **250**. P. 265.
3. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Бондарь Д.А. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1998. **39**. С. 219.
4. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
5. Нейман Е.Я., Драчева Л.В. // *ЖАХ*. 1990. 45. С.222.
6. Tanaka S., Sugawara K., Taga M.,
7. Zhao J., Jin W. // *J. Electroanal. Chem.* 1988. **256**. P. 181.
8. He H.-B., Siow K.-S., Chi H., Gao Z., Hsieh A. // *Anal. Chim. Acta*. 1995. **309**. P. 73.
9. Прохорова Г.В., Иванов В.М., Кочелаяева Г.А. // *ЖАХ*. 2000. **55**. С. 745.
10. Прохорова Г.В., Осипова Е.А., Шпигун Л.К., Торочешникова И.И. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1992. **37**. С. 107.
11. Florence T.M., Jonson D.A., Batley G.E. // *J. Electroanal. Chem.* 1974. **50**. P. 113.
12. Nicholson R.S. // *J. Anal. Chem.* 1965. P. 667.
13. Jin W., Yongehun H. // *Fenxi Huaxue*. 1987. **15**. P. 1057.
14. Hu Ke, Shu D. // *Fenxi Huaxue*. 1986. **14**. P. 734.
15. Zhou J., Neeb R. // *Fr. J. Anal. Chem.* 1990. **338**. P. 34.
16. Zonggui X., Sanhong F. // *Fenxi Huaxue*. 1987. **15**. P. 926.
17. Farrias P., Ohara A. // *Electroanalysis*. 1991. **3**. P. 985.
18. van den Berg C.M.G., Nimmo M. // *Anal. Chem.* 1987. **39**. P. 924.
19. Farrias P., Ohara A. // *Fr. J. Anal. Chem.* 1992. **342**. P. 87.
20. Zuhri A.Z., Shavawi M.S. // *Anal. Chim. Acta*. 1993. **282**. P. 133.
21. Ensafi A., Naceni A. // *Anal. Lett.* 2000. **33**. P. 1591.
22. Lu J., Jin W., Wang Sh. // *Anal. Chim. Acta*. 1990. **238**. P. 375.
23. Li Q., Cao X. // *Anal. Sci.* 1991. **7**. P. 619.
24. Lu J., Jin W., Wang S., Sun T. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **291**. P. 49.
25. Zhao J., Jin W. // *J. Electroanal. Chem.* 1989. **267**. P. 271.
26. Jin W., Jang Q.F., Mai G.X., Wang R., Lu J. // *Fenxi Huaxue*. 1989. **17**. P. 294.
27. Zhou J., Neeb R. // *Fr. J. Anal. Chem.* 1990. **338**. P. 905.
28. Shi D., Wang J., Lu J. // *Fenxi Huaxue*. 1989. **17**. P. 1085.
29. Jin W., Shi Sh., Wang J. // *J. Electroanal. Chem.* 1990. **291**. P. 41.
30. Lu J., Jin W., Wang Sh. // *Anal. Chim. Acta*. 1990. **238**. P. 375.
31. Elwerfalli J., Page J., van Loon G. // *Can. J. Chem.* 1987. **65**. P. 1139.
32. Zhang Z.-Q. // *Mikrochim. Acta*. 1991. **1**. P. 89.
33. Crool P.L., Johansson M. // *Electroanalysis*. 2000. **12**. P. 565.
34. Farrias P.A.M., Ohara A.K., Takase M., Ferreira S.L., Gold J.S. // *Anal. Chim. Acta*. 1993. **271**. P. 209.
35. Li G.X., Wang G.Y. // *Anal. Lett.* 2000. **33**. P. 2737.
36. Choi D., Lee S., Chung T., Kim H. // *Electroanalysis*. 2000. **12**. P. 477.

Поступила в редакцию 03.04.01