



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 10525
(51) C25B 11/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2024/1114.2

(22) 29.12.2022

(45) 08.05.2025, бюл. №19

(72) Кудреева Лейла Кадирсизовна; Камысбаев Дуйсек Хайсагалиевич; Жумашева Назерке; Дәулетбай Акбар; Әбу Мәлдір Бақытжанқызы; Жаксылық Әсел Қайратқызы

(73) Некоммерческое акционерное общество «Казакский национальный университет имени аль-Фараби»

(56) Серикбаев Б.А. и др. Структурные особенности шунгитов Коксуйского месторождения // Известия НАН РК, Сер. Хим. – 2007. №3. с. 32-36

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА

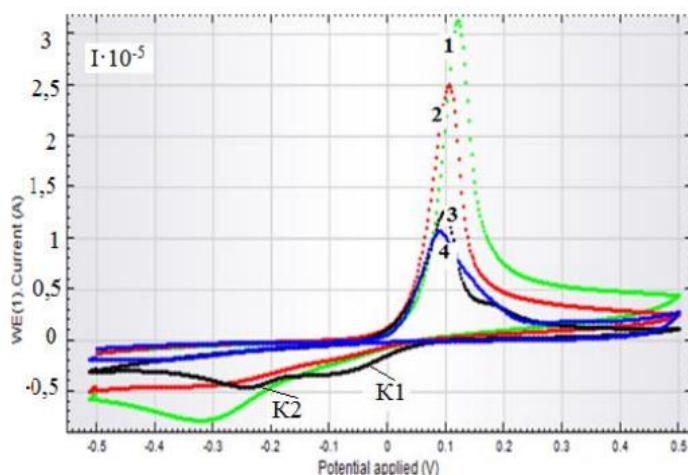
(57) Полезная модель относится к способам получения электродного материала, и может быть

использована для направленных процессов комплексообразования, в аналитической химии.

Техническим результатом является простота в изготовлении материала, низкая себестоимость, экологичность, преимущества в осуществлении направленного электрокаталитического синтеза органических соединений. Способ позволяет создать модифицированный электродный материал, обладающий высокой селективностью с использованием природных полимеров и переходных металлов.

Предложен механизм электрохимической активности электрода через реакции комплексообразования.

(19) KZ (13) U (11) 10525



Фон – 0,1 M Na₂SO₄ + C_{Cu} = 10⁻⁴ M, pH=3,5. V=50 мВ/с;

1 – модифицированный Cu²⁺ ГК+(нафион); 2 – СУЭ модифицированной ГК + нафион; 3 – СУЭ, покрытый нафионом; 4 – СУЭ.

Рисунок 1 – Циклические вольтамперометрические кривые
в интегральной форме

Полезная модель относится к области получения модифицированных электродов, и может быть использована в аналитической химии.

Известен метод модифицирования электрода берлинской лазурью посредством электрохимического осаждения растворов ферроцианида Fe^{3+} на электроде. Например, [Kingo Itaya et al. Film of iron (III) hexacyanoferrate (II) and process of synthesizing same // US 5876581 A] описывает способ электрохимического осаждения, в котором пара электродов погружена в раствор, содержащий ионы железа (III) и гексацианоферрата; проведение электролиза с одним электродом в качестве катода и другим в качестве анода, слой нерастворимого гексацианоферрата (III) железа (берлинская лазурь) осаждается на поверхности катода.

Недостатком метода в соответствии с [Kingo Itaya et al. Film of iron (III) hexacyanoferrate (II) and process of synthesizing same // US 5876581 A] является то, что метод требует катодов, изготовленных или покрытых инертным металлом, таким как платина, родий, золото. Эти электроды были заменены на электроды, полученные методом трафаретной печати (SPEs), которые обладают рядом преимуществ: они дешевы, просты в изготовлении и проигодны для крупно-масштабного изготовления.

Способ химического осаждения берлинской лазури на электроды, полученные методом трафаретной печати, описан [Ricci, F., Amine, A., Palleschi, G., & Moscone, D. (2003). Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(2-3), 165–174. doi:10.1016/s0956-5663(02)00169-0].

Метод включает предварительную электрохимическую обработку электродов в течение 3 минут при потенциале 1,7 В перед химическим осаждением берлинской лазури. Метод достаточен для получения улучшенной воспроизводимости и отклика электрода. Недостатком метода является трудоемкость изготовления модифицированных электродов, в связи с необходимостью предварительной электрохимической обработки каждого из них.

Известен способ изготовления модифицированного электрода, полученного методом трафаретной печати, путем модифицирования берлинской лазурью. Способ включает последовательное нанесение на поверхность указанного электрода раствора, содержащего ионы железа (III) или железа (II), одно поверхностно-активное вещество в подходящем растворителе и раствора, содержащего ионы феррицианида (II) или феррицианида (III) и одно поверхностно-активное вещество в подходящем растворителе с такими концентрациями указанных растворов, которые обеспечивают образование берлинской лазури непосредственно на поверхности электрода. Поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из лаурилсульфата натрия и лаурилэтоксисульфата, хлорида бензалкония, полиоксиэтилена производных эфиров

жирных кислот и сорбита и их смесей [Ricci, F., Amine, A., Palleschi, G., & Moscone, D. (2003). Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(2-3), 165–174. doi:10.1016/s0956-5663(02)00169-0].

Недостатком метода является трудоемкость изготовления электрода.

Известен способ приготовления углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов электрохимической поляризацией в растворах солей металлов – модификаторов. В качестве металлов – модификаторов использовались Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Ir и Os.

Модифицированные указанным способом углеродсодержащие электроды могут использоваться в анализе широкого спектра органических соединений [Шайдарова Л.Г. Диссертация на соискание ученой степени д.х.н., Казань, 2008, 360 с.].

Метод имеет следующие недостатки:

- металл-модификатор необходимо наносить непосредственно перед анализом, что усложняет процедуру проведения анализа.

- равномерность покрытия электрода частицами модификатора сильно зависит от дефектности поверхности из-за того, что на дефектах наблюдается максимальная плотность тока.

Известен способ приготовления индикаторных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов, для вольтамперометрического анализа органических соединений [4].

Модифицирование углеродсодержащих электродов предлагаемым методом приводит к увеличению определяемых с их помощью веществ и повышению чувствительности анализа по сравнению с немодифицированными электродами.

Недостатком метода является то, что нанесенные частицы модификатора присутствуют на поверхности модифицированных электродов в виде многослойных агломератов, что приводит к тому, что не все они имеют контакт с основным материалом электрода.

Известны способы получения углеродных электродных электродов, модифицированных гуминовой кислотой и ионами Fe(II) , Cu(II) , Ni(II)

[García, C. (2003). Characterization and application of humic acid modified carbon electrodes. *Talanta*, 61(4), 547–556. doi:10.1016/s0039-9140(03)00321-7]. Для таких электродов была получена линейная зависимость между током окисления (восстановления) и концентрацией катионов, в то время как для немодифицированных электродов сигналы при тех же условиях получены не были. Недостатком способа является высокий предел обнаружения сигналов.

Наиболее близким аналогом заявляемого способа является метод получения шунгитового электрода, модифицированного цинком (II) и железом (III) [Серикбаев Б.А. и др. Структурные особенности шунгитов Коксуйского месторождения // Известия

НАН РК, Сер. Хим. – 2007. №3. с. 32-36]. В качестве электродного материала используют природный углесодержащий минерал шунгит, соли Fe(III) и Zn(II), полиэтиленгликоль, графит.

Недостатком этого способа является использование высокотоксичных веществ, таких как эпоксидная смола и висмут.

Задачей настоящей полезной модели является получение электродного материала на основе природных гуминовых кислот, выделенных из бурых углей Экибастузского угольного бассейна + стеклоглерод + нафион + соль железа, медь.

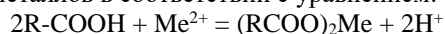
Техническим результатом являются простота в изготовлении, экологичность, долговечность, неоспоримые достоинства электрода в осуществлении направленных процессов комплексообразования, и использования их в аналитической химии.

Технический результат достигается предложенным способом получения электродного материала, характеризующимся использованием природных гуминовых кислот из бурых углей Экибастузского бассейна, стеклоглерода, нафиона, железа, меди.

Для исследования в качестве рабочих электродов были использованы – СУЭ (стеклоглеродный электрод) и композиционные системы на основе гуминовой кислоты с нафионом, а электродом сравнения являлся – насыщенный хлорсеребряный электрод ($E = 0,222$ В), в качестве вспомогательного электрода применяли графитовый электрод ($d = 0.5$ см, $l = 5$ см). В качестве электролита был выбран раствор $0,1$ М Na_2SO_4 . Все исследования проводились при температуре 25°C и при скорости развертки потенциалов 50 мВ/с.

Ниже следующие примеры иллюстрируют предлагаемую полезную модель:

Пример 1. Наличие в исследуемых гуминовых кислотах активных карбоксильных групп обуславливает процесс ионного обмена, что подтверждается увеличением кислотности раствора при добавлении солей металлов по сравнению с исходным, и уменьшением значения pH растворов в среднем на 2 единицы. В данном случае протоны карбоксильных групп обмениваются на катионы металлов в соответствии с уравнением:



Появление на ИК-спектрах образцов, содержащих катионы сорбированных металлов, полосы в области $1380-1400$ cm^{-1} (симметричные колебания карбоксилат иона) также подтверждает протекание процесса ионного обмена. О протекании реакций комплексообразования свидетельствует смещение полос поглощения и изменения интенсивности в области $1700-1720\text{cm}^{-1}$ (валентные C=O колебания), $1230-1260\text{cm}^{-1}$ (деформационные колебания O-H). Кроме того, усиливаются полосы поглощения связи Me-O.

Спектры в УФ- и видимой областях для гуминовых кислот и их растворов с ионами металлов, взятых в соотношении ГК:металл 1:1; 2:1; 5:1 и 10:1. С увеличением концентрации катионов интенсивность пика гуминовой кислоты при 240 нм

уменьшается. Это свидетельствует о взаимодействии гуминовых кислот с катионами металлов, приводящем к снижению концентрации свободных ГК.

Таким образом, на основании данных о степени сорбции катионов металлов гуминовыми кислотами, результатов ИК-спектроскопии и спектрофотометрии можно сделать вывод о взаимодействии катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с ГК по ионному механизму и по механизму комплексообразования с электронодонорными функциональными группами.

Пример 2. С целью подтверждения взаимодействия ионов металлов с ГК и выявления особенностей электрохимии системы металл-ГК проведены электрохимические исследования системы Cu-гуминовые кислоты.

Измерения проводились при следующих условиях: диапазон изменения потенциалов $E = -0,5$ В ÷ $0,5$ В; начальный, потенциал равен стационарному потенциалу рабочего электрода $E_{\text{start}} = -0,18$ В; скорость развертки потенциала $V_s = 50$ мВ/с.

Линейная развертка была осуществлена в промежутке от E_{start} до $-0,5$ В в катодном направлении. Затем, при $E = -0,5$ В была задержка во времени. Дальнейшая развертка была в анодную сторону до $E = 0,5$ В. При этом, как видно из фигуры 1, протекает окисление меди при $E = 0,12$ В. Из литературы известно поведение меди в водной среде, где волну окисления меди относят к электрохимическому переходу Cu^0 до Cu^+ , которая далее может окисляться от Cu^+ до Cu^{2+} . При обратном ходе ЦВА от $E = 0,5$ В до $E = -0,5$ В в катодной ветви наблюдаются две волны восстановления меди K_1 , K_2 . Можно предположить что волна K_1 это восстановление меди от Cu^{2+} до Cu^+ , а волна K_2 – восстановление меди от Cu^{2+} до Cu^0 . Наличие пиков окисления меди в этих системах свидетельствует об образовании катионов меди, которые, как известно, взаимодействуют с гуминовыми кислотами.

Выполненная работа по модифицированию гуминовой кислоты ионами меди (Cu^{2+}) показала электрохимическую активность меди, иммобилизованной из объема на поверхность порошка дисперсной гуминовой кислоты. При этом эти частицы находятся в стабилизированном, упорядоченном состоянии, что имеют важное значение для осуществления электрокаталитических реакций на модифицированных СУ электродах.

Таким образом, на основании данных о степени сорбции катионов металлов гуминовыми кислотами, результатов ИК-спектроскопии и спектрофотометрии можно сделать вывод о взаимодействии катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} с ГК по ионному механизму и по механизму комплексообразования с электронодонорными функциональными группами.

Методика модифицирования электрода следующая: гуминовая кислота (500 мг) и растворы металлов ($0,1$ М, 10 мл Fe(III) и Cu(II)) были смешаны с использованием ультразвука (60 кГц, 55°C) в течение 10 минут и оставлены на 24 часа.

Осадки гуминовой кислоты с металлами промывали дважды дистиллированной водой и сушили в вакуумном эксикаторе или в сушильном шкафу при температуре 60–80°C до постоянного веса. Модифицированные электроды гуминовая кислота – нафийон и гуминовая кислота – металл – нафийон (НМН) были приготовлены путем нанесения 5 мкл суспензии на предварительно обработанный углеродный электрод, с последующей сушкой под инфракрасной лампой.

Электрохимические исследования системы Fe^{3+} , Cu^{2+} – гуминовая кислота, проведенные методом циклической вольтамперометрии, также свидетельствуют о протекании взаимодействия ГК с катионами меди. Модифицирование гуминовой кислоты ионами меди показало электрохимическую активность меди, иммобилизованной на поверхность дисперсной ГК, что имеет важное значение для осуществления электрокаталитических реакций на модифицированных СУ-гуминовых электродах.

Выполненная работа по модифицированию гуминовой кислоты показала электрохимическую активность ионов железа, меди, иммобилизованных из объема на поверхность порошка дисперсной гуминовой кислоты. Причем, эти частицы находятся в стабилизированном, упорядоченном состоянии, что имеет важное значение для осуществления электрокаталитических реакций на модифицированных СУ электродах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kingo I., Kimio S., Shinobu T., Tatsuaki A., Koji I. Film of iron (III) hexacyanoferrate (II) and process of synthesizing same. // United States Patent. US005876581A. 5,876,581. Mar. 2, 1999. P. 1-20.
2. Ricci, F., Amine, A., Palleschi, G., & Moscone, D. (2003). Prussian Blue based screen printed biosensors

with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability. *Biosensors and Bioelectronics*, 18(2-3), 165–174. doi:10.1016/s0956-5663(02)00169-0.

3. Шайдарова Л.Г. Диссертация на соискание ученой степени д.х.н., Казань, 2008, 360 с.

4. Патент РФ 2541798 С1. Способ приготовления индикаторных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов, для вольтамперометрического анализа органических соединений /

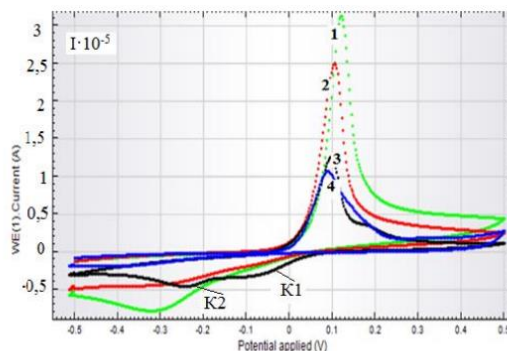
Белова К.А., Лапин И.Н., Светличный В.А., Шабалина А.В. Опубл. 20.02.2015. Бюл. № 5. 11. Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry/ Electroanalysis.

5. García, C. (2003). Characterization and application of humic acid modified carbon electrodes. *Talanta*, 61(4), 547–556. doi:10.1016/s00399140(03)00321-7.

Белова Ксения Александровна Серикбаев Б.А. и др. Структурные особенности шунгитов Коксуйского месторождения // Известия НАН РК, Сер. Хим. – 2007. №3. с. 32-36.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ получения модифицированного электрода, включающий получение электрода из электродного материала, *отличающийся* тем, что в качестве электродного материала используют композит из гуминовой кислоты с нафийоном в соотношении 1 мг гуминовой кислоты и 0,1 мл нафийона, нанесенный на стеклоуглерод в растворе 0,1 М Na_2SO_4 и 10^{-4} М CuSO_4 , 10^{-4} М FeSO_4 .



Фон – 0,1 М Na_2SO_4 + $\text{C}_{\text{Cu}} = 10^{-4}$ М, pH=3,5. V=50 мВ/с;

1 – модифицированный Cu^{2+} ГК+(нафийон); 2 – СУЭ модифицированной ГК + нафийон; 3 – СУЭ, покрытый нафийоном; 4 – СУЭ.

Рисунок 1 – Циклические вольтамперометрические кривые в интегральной форме

Верстка Т. Ганиев
Корректор Г. Косанова