

Электрохимические сенсоры, модифицированные золотом и солями арендиазония для определения меди и ртути в волосах человека

Г.Б. Слепченко, *М.С. Остапенко, Ю.А. Акенеев, Е.С. Моисеева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

*Адрес для переписки: Остапенко Мария Сергеевна, e.mail: mariya_ostapenko_ydd@mail.ru

Поступила в редакцию 20 декабря 2021 г., после исправлений – 19 июля 2022 г.

Представлены результаты использования твердого углеродсодержащего электрохимического сенсора, модифицированного солями арендиазония (МЭ-ADT-COOH), для совместного определения меди и ртути в волосах человека. Чувствительность определения ионов меди и ртути с использованием графитового электрода, модифицированного золотом и арендиазониевыми солями с заместителем карбокси-группой, выше по сравнению с другими углеродсодержащими модифицированными электродами. Изучено влияние концентрации тозилатов арендиазония с различными заместителями на получаемый аналитический сигнал. Разработаны условия изготовления нового углеродсодержащего модифицированного электрохимического сенсора. Произведен расчет эффективной площади поверхности модифицированного электрода, которая оценивалась с помощью циклической вольтамперограммы на фоне 0.1 М КСl с добавкой солей гексацианоферрата калия ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и рассчитывалась с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика для обратимого электродного процесса. Установлен линейный диапазон определяемых концентраций при вольтамперометрическом определении микроэлементов на модифицированном арендиазонием золото-графитовом электроде – от 0.1 до 12 мкг/г. Погрешность их определения не превышала 25 %. Проверена корректность результатов определения меди и ртути в реальных объектах методом «введено-найденно», хорошо коррелирующего с известными значениями.

Ключевые слова: вольтамперометрия, модификатор, арендиазоний тозилат, органо-модифицированный электрод, медь, ртуть, волосы.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2022, vol. 26, no. 2, pp. 150-158

DOI: 10.15826/analitika.2022.26.2.004

Electrochemical sensors modified with gold and arenediazonium salts for the determination of copper and mercury in human hair

G.B. Slepchenko, *M.S. Ostapenko, Yu.A. Akeneev, E.S. Moiseeva

*National Research Tomsk Polytechnic University,
Lenina Avenue, 30, Tomsk, 634050, Russian Federation*

*Corresponding Author: Mariya Ostapenko. e-mail: mariya_ostapenko_ydd@mail.ru

Submitted 20 December 2021, received in revised form 19 July 2022

Current article presents the results of using a solid carbon-containing electrochemical sensor modified with arenediazonium salts (ME-ADT-COOH) for the joint determination of copper and mercury in human hair. The sensitivity of the determination of copper and mercury ions using a graphite electrode modified with gold and arenediazonium salts with a substituent carboxy group is higher compared to the other carbon-containing modified electrodes. The influence of the concentration of arenediazonium tosylates with various substituents on the obtained analytical signal was studied. The conditions for the manufacturing the new carbon-containing modified electrochemical sensor have been developed. The effective surface area of the

modified electrode was calculated, which was estimated using a cyclic voltammogram against the background of 0.1 M KCl with the addition of potassium hexacyanoferrate ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) salts and calculated using the Randles-Ševčík equation for the reversible electrode process. A linear range of determined concentrations in the voltametric determination of microelements on the arendiazonium-modified gold-graphite electrode was established - from 0.1 to 12 $\mu\text{g/g}$. The error of the determination did not exceed 25 %. The correctness of the results of the determination of copper and mercury in real objects by the "introduced-found" method, which correlates well with the known values, has been verified.

Keywords: voltammetry, modifier, arendiazonium tosylates, gold-graphite electrode, copper, mercury, hair.

ВВЕДЕНИЕ

Аналитический контроль за содержанием микроэлементов в биологических и экологических объектах является актуальной задачей, которая способствует сохранению и поддержанию здоровья. [1, 2] Необходим непосредственный мониторинг микроэлементов и веществ от поступления, до выведения из организма человека посредством изучения биологических материалов, полученных не только инвазивными способами (кровь, плазма, ткани и др.), но также и семантическими (моча, волосы, ногти и др.). В связи с этим, перед учеными-аналитиками поставлена цель: создание новых электрохимических сенсоров, обладающие высокой чувствительностью и селективностью определения микроэлементов в широком диапазоне определяемых содержаний. [3]

Для определения микроэлементов в организме человека (волосы, моча, цельная кровь, зубная дентин, слюна и т.д.) в настоящее время в диагностической практике применяют традиционные методы. Для анализа крови и мочи эти методы уже давно используются многими медицинскими специалистами для тестирования интоксикации в организме человека, другие, электрохимические (определение свинца, кадмия и др. в волосах, костной ткани) – только сейчас входят в широкую, повсеместную практику. Волосы могут быть как индикатором для оценки экологической обстановки, так и количественным показателем содержания в органах и тканях тела человека некоторых микроэлементов. Правомерность и эффективность использования волос в анализе доказана результатами нескольких международных координированных программ, выполненных под эгидой Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ).

Дисбаланс содержания меди в организме приводит к различным функциональным нервным расстройствам, болезням печени и почек, отрицательно сказывается на кроветворении, функциях щитовидной железы. Отравление соединениями ртути приводит к психическим нарушениям, тахикардии, нарушению зрения и слуха, мозжечковой атаксии.

Одним из современных высокоэффективных методов являются электрохимические методы анализа, которые используются в анализе широкого спектра различных объектов. Они обладают рядом

преимуществ, а именно высокой чувствительностью, обеспечивающей определение следов неорганических примесей на требуемом уровне, селективностью, экспрессностью анализа, простотой используемого оборудования и техники измерения, надежностью, возможностью определения как индивидуальных, так и интегральных параметров, низкой стоимостью аппаратуры. [4]

Особая роль в электрохимических методах анализа отводится используемым электродам, которые не содержат токсичных веществ, не требуют механической регенерации поверхности, позволяющие определять концентрации различных элементов и веществ на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) и ниже [5, 6].

Альтернативными вариантами ртутьсодержащим электродам для определения элементов и веществ являются углеродсодержащие, которые модифицируются как металлическими модификаторами, так и органическими [7-13]. В работе [14] описан электрохимический сенсор для определения ртути(II) с использованием дезоксирибонуклеиновой кислоты/поли-метионин-золотые наночастицы/карандашный графитовый электрод (ДНК/РМЕТ-AuNPs/PGE). Данный электрохимический сенсор работает в широком линейном диапазоне от 0.1 аМ (аттомольный) до 0.1 нМ, а предел обнаружения определен как 0.004 аМ с использованием анодной вольтамперометрии с прямоугольной волной (SWASV) в выбранных условиях. ДНК/РМЕТ-AuNPs/PGE продемонстрировали хорошую селективность в отношении Hg.

Авторами [15] изготовлен и применен новый модифицированный электрохимический сенсор с использованием нанокремнезема и вновь синтезированного основания Шиффа для одновременного определения ионов Cd^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} в воде и некоторых образцах пищевых продуктов. Установлен предел обнаружения 0.3, 0.1 и 0.05 нг/мл для определения Cd^{2+} , Cu^{2+} и Hg^{2+} соответственно.

Среди применяемых органических и неорганических материалов для поверхностной модификации углеродсодержащих электродов перспективными являются тозилатные соли арендиазония, которые при контакте с углеродной поверхностью образуют ковалентное связывание функциональных групп арена (**Ar**). Для создания электрохимических сенсоров важны недорогие модификаторы с достаточно быстрой скоростью окислительно-восстановительных процессов

и простые стабильные методы функционализации электродов. Однако многие недорогие и простые в изготовлении электроды имеют плохую окислительно-восстановительную кинетику, а функционализация часто бывает сложной и/или нестабильной. Тозилаты диазония представляют собой особенно стабильные растворимые соли, которые можно использовать для функционализации электродов. [16]

Получение данных электродов достаточно нетрудоемкое. Электроды с модификацией арендиазониевыми солями обладают некоторыми преимуществами: достаточной чувствительностью, расширенным диапазоном определяемых содержаний и стабильностью результатов.

Таким образом, цель данной работы заключалась в исследовании возможности совместного вольтамперометрического определения меди и ртути на графитовых электродах, модифицированных золотом и солями арендиазония, выборе рабочих условий измерений и разработке методики их определения в волосах.

ПРИМЕНЯЕМЫЕ АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе для проведения исследований использовали комплекс аналитический вольтамперометрический типа «СТА» для аналитических измерений (Россия, г. Томск, ООО «ИТМ»), который состоит из электронного блока, измерительного блока, обеспечивающий измерение пробы одновременно в 3 электрохимических ячейках, и персонального компьютера с установленным программным обеспечением для работы данного комплекса. Определение проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке со сменными кварцевыми стаканчиками, которые предварительно очищали и проверяли на чистоту по установленной методике.

В качестве подложки для индикаторных электродов использовали стеклоглеродный (СУ) и графитовый, с пропиткой полиэтилена низкого давления и парафина, электроды. В качестве металлического модификатора использовали золото, в качестве органического – арендиазониевые соли. Перед работой электрод шлифовали на фильтре, а при проведении измерений меди и ртути одновременно проводили электрохимическое осаждение пленки золота на торец графитового электрода непосредственно из анализируемого раствора («*in situ*»). Для этого в фоновый электролит добавляли анализируемую пробу, 0.04 см^3 раствора ионов золота ($3+$) концентрации 100 мг/дм^3 и проводили электролиз в течении 60 с при перемешивании раствора. Нанесение на поверхность арендиазония осуществляли путем погружения электрода в раствор тозилатной соли арендиазония с заданной концентрацией на определенный промежуток времени.

Данный процесс протекает самопроизвольно при комнатной температуре, без удаления кислорода.

Ртутно-пленочный электрод представляет собой полиэтиленовый стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 1 мм и длиной 5-7 мм. Покрытие ртутью производили путем опускания рабочей части электрода в металлическую ртуть на 2-3 с, затем ртуть растирали фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид серебряный электрод, заполненный одномолярным раствором хлорида калия.

Определение меди и ртути проводили на фоне децимолярного раствора азотной кислоты. В стаканчик, подготовленный для проведения измерений, с помощью пипетки или дозатора вносили 10.0 см^3 бидистиллированной воды, $0.10 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (конц.), степень чистоты о.с.ч. или х.ч.

Перед проведением исследования в кварцевый стаканчик вместимостью $15.0, 25.0 \text{ см}^3$ с помощью пипетки вносили 10.0 см^3 раствора фонового электролита. Затем снимали линию фона. При отсутствии пиков на вольтамперограмме фоновый раствор считали чистым. Стаканчики с фоновым электролитом, «холостую» пробы и пробу воды помещали в электрохимическую ячейку. Опускали в раствор индикаторный электрод и электрод сравнения, и устанавливали потенциал электролиза -1.0 В для определяемых элементов. Проводили процесс электронакопления в течение 30 с при перемешивании раствора. По окончании электролиза начинали регистрацию вольтамперограммы при скорости развертки 30 мВ/с .

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследования в качестве обратимой электрохимической системы использовалась смесь гексацианоферратных солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на фоне 0.1 М KCl , т.к. гексацианоферрат (II) ионы являются стандартным редокс-маркером в современной электрохимии, поэтому их использовали в качестве стандарта при оценке влияния условий обратимости на свойства получаемых электродов. Снимались циклические вольтамперные кривые данных солей на углеродсодержащих электродах, модифицированных различными заместителями. Модификация поверхности протекает с выделением азота и генерированием соответствующих активных свободных радикалов Ag (рис. 1) [14].

Получены циклические вольтамперограммы гексацианоферрата калия на графитовом и стеклоглеродном электродах, модифицированных солями арендиазония с различными заместителями при времени выдержки 10, 30 и 60 секунд, концентрация модификатора 10 мг/дм^3 . Максимальные сигналы железа наблюдаются с использованием графитового электрода, модифицированного арендиазонием

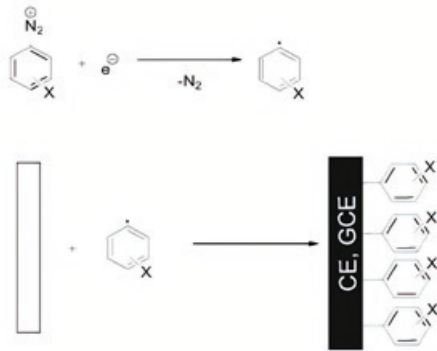


Рис. 1. Поверхностная модификация электродов с использованием солей диазония (CE – графитовый электрод; GCE – стеклогуглеродный электрод).

Fig. 1. Surface modification of electrodes using diazonium salts (CE – graphite electrode; GCE – glassy carbon electrode).

с заместителем карбокси-группой при времени модифицирования 10 с (рис. 2).

Нами проведены исследования по выбору условий модифицирования: времени контакта и концентрации модификатора. Время контакта подложки графитового электрода с раствором диазониевой соли в пределах 5-10 с сравнительно мало влияет на высоту анодного пика, однако при увеличении времени контакта, от 30 до 60 с наблюдается его снижение. Концентрация модификатора изменялась от 10 до 60 мг/л. Как увеличение концентрации модификатора на поверхности электрода, так и более длительное время модифицирования поверхности графитового электрода приводит к уменьшению как анодных, так и катодных сигналов солей калия.

Этот эффект можно объяснить образованием многослойных и менее прочных покрытий поверхности графитового электрода органическими фрагментами.

Геометрическая площадь графитового электрода составляла 12.6 мм², а эффективную площадь поверхности электрода оценивали с помощью ЦВА (измерение проведено три раза) на фоне 0.1 М КCl с добавкой солей гексацианоферрата калия (C = 5·10⁻⁴ моль/л) и рассчитывали с использованием уравнения Рэндлса-Шевчика для обратимого электродного процесса

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (1)$$

где i_p – ток пика, мкА; n – количество перенесенных электронов ($n = 1$); A – площадь электрода, D – коэффициент диффузии; c – концентрация электроактивного вещества; v – скорость изменения потенциала (скорость поляризации, скорость развертки).

Эффективная площадь поверхности составляет 8.66 ± 0.32 и 6.76 ± 0.31 мм² для графитового и стеклогуглеродного электродов соответственно, что хорошо согласуется с изменением величины токов окисления [Fe(CN)₆]⁴⁻-ионов на этих электродах. Таким образом, нами разработан способ модифицирования рабочей поверхности графитового и стеклогуглеродного электродов и произведен выбор модификатора.

Проведено сравнение чувствительности графитового модифицированного (МГЭ) и ртутно-пленочного электродов (РПЭ). На рис. 3 показаны градуировочные зависимости для меди на графитовом модифицированном электроде (фон – 0.1М HNO₃) и условиях полярографирования с применением и без использования УФ.

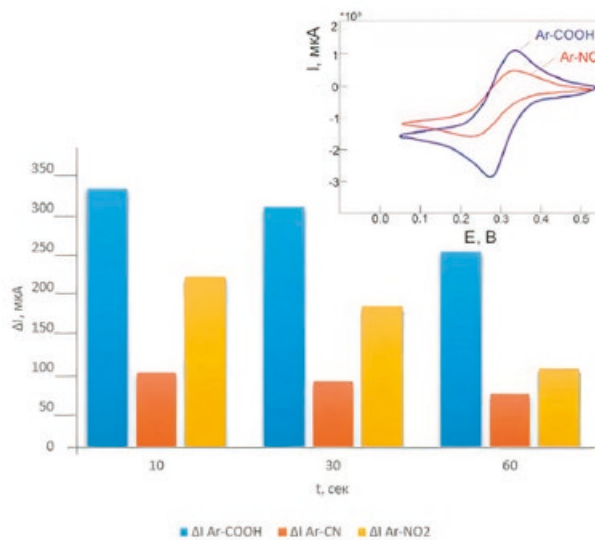


Рис. 2. Зависимость тока пика железа от времени контакта арениадиазониевых солей с различными заместителями с поверхностью электрода. Условия: концентрация модификаторов – 10 мг/дм³; фон 1 М КCl.

Fig. 2. Dependence of the iron peak current on the time of contact of arene diazonium salts with the various substituents with the electrode surface. Conditions: concentration of modifiers – 10 мг/ дм³; background 1 М КCl.

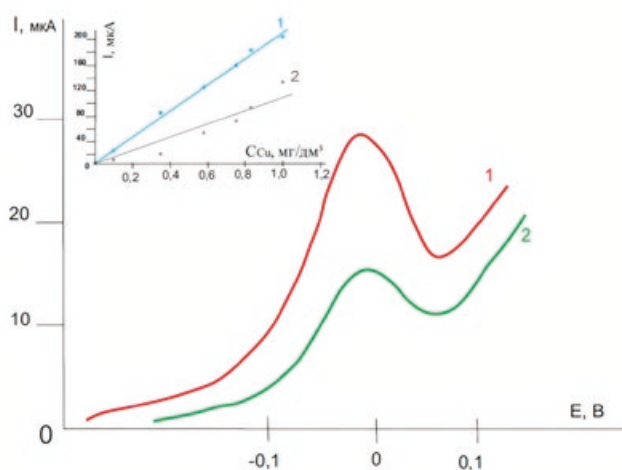


Рис. 3. Вольтамперограмма меди и градуировочные кривые, полученные на различных электродах. Условия: $\tau_3 = 60$ с; 2-х электродная система; $W = 70$ мВ/сек, $E_{\text{нак.}} = -0.8$ В: 1 – МГЭ-СООН без УФ на фоне 0.1М HNO_3 ; 2– РПЭ с УФ на фоне HCOOH .

Fig. 3. Copper voltammogram and calibration curves obtained on the various electrodes. Conditions: $\tau_3 = 60$ s; 2-electrode system; $W = 70$ mV/s, $E_{\text{acc}} = -0.8$ V: 1 – MGE-COOH without UV against the background of 0.1 M HNO_3 ; 2 – MFE with UV on the background of HCOOH .

На рис. 3 видно, что чувствительность у графитового модифицированного электрода на фоне 0.1 М HNO_3 возросла и данный электрод по чувствительности не уступает ртутно-пленочному электроду.

Ранее ртуть определяли на графитовом электроде в присутствии модификатора золота, нанесенного в режиме «*in-situ*» (ЗГЭ). Выбирая в качестве модификатора золото для определения ртути, можно значительно сдвинуть потенциал электронакопления в положительную область за счет образования интерметаллического соединения, что позволяет определять меньшие концентрации ртути и устранять мешающее влияние ионов, которые при

этом потенциале не накапливаются. Таким образом, использование золота позволяет получить условия устойчивого определения ртути на уровне 10^{-2} мкг/дм³ [17]. Для повышения чувствительности ЗГЭ в режиме «*in-situ*» нами предлагается нанесение дополнительного модификатора арендиазония с карбокси-группой.

На рис. 4 представлена зависимость тока пика ртути на ЗГЭ и МЗГЭ с карбокси-группой. На рис. 5 приведена циклическая вольтамперограмма совместного определения меди и ртути на золото-графитовом электроде модифицированном арендиазонием с карбокси-группой при различном содержании определяемых элементов.

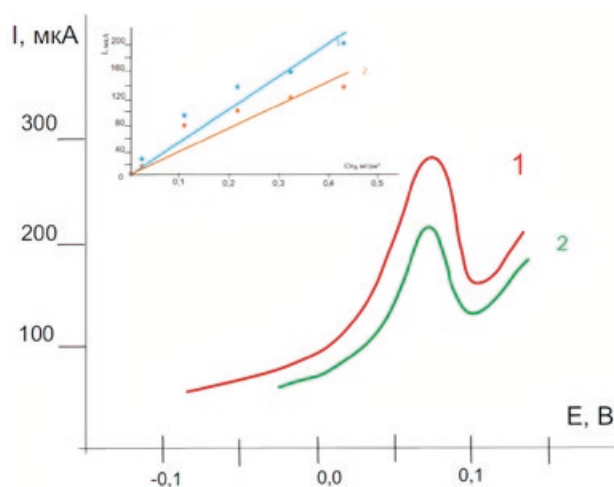


Рис. 4. Вольтамперограмма ртути и градуировочные кривые, полученные на различных модифицированных электродах. Условия: $\tau_3 = 60$ с; 2-х электродная система; фон 0.1 М HNO_3 ; 1 – МЗГЭ с карбокси-группой; 2 – ЗГЭ.

Fig. 4. Voltammetry of mercury and graduation curves obtained on the different modified electrodes. Conditions: $\tau_3 = 60$ s; 2-electrode system; 0.1 M HNO_3 background: 1 – MGGE with a carboxy group; 2 – GGE.

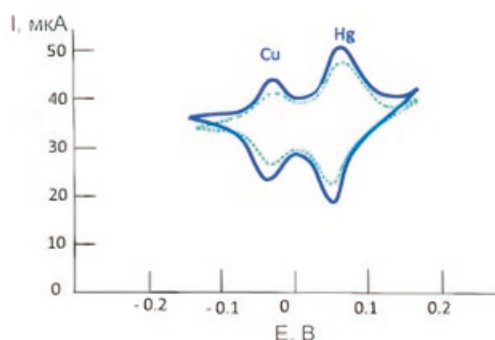


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма совместного определения меди и ртути на золото-графитовом электроде модифицированном арендиазонием с карбокси-группой. Фон 0.1 М HNO₃; W = 70 мВ/сек, E_{нак.} = -0.8 В: 1 – Cu 0.05 мг/дм³, Hg 0.14 мг/дм³; 2 – Cu 0.10 мг/дм³, Hg 0.20 мг/дм³.

Fig. 5. The cyclic voltammogram of the combined determination of copper and mercury on the gold-graphite electrode modified with arendiazonium with the carboxy group. Background 0.1 M HNO₃; W = 70 mV/sec, E_{acc} = -0.8 V: 1 – Cu 0.05 mg/dm³, Hg 0.14 mg/dm³; 2 – Cu 0.10 mg/dm³, Hg 0.20 mg/dm³.

Полученный модифицированный электрод может работать более 2-3 рабочих дней без обновления поверхности.

В табл. 1 приведены данные о проверке правильности методики измерения ртути и меди в модельных растворах методом «введено-найдено».

На основе полученных данных по электрохимическому поведению меди и ртути на новом модифицированном сенсоре разработан алгоритм методики количественного определения этих микроэлементов для осуществления эффективного контроля за обнаружением минимально допустимых количеств их в волосах. Пробоподготовку волос проводили по методике МУ 08-47/197. Методика внесена в Государственный Реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора ФР.1.31.2006.02273. Алгоритм методики совместного количественного определения меди и ртути в волосах включает следующие стадии:

1. Взятие навески пробы;
2. Растворение 2.0 см³ в концентрированной азотной кислотой;
3. Нагревание при температуре 100 °С с применением дефлегматоров;
4. Фильтрация полученного осадка;
5. Количественное определение содержания микроэлементов с помощью метода инверсионной вольтамперометрии.

Проверка правильности предлагаемой методики проведена методом «введено-найдено» (табл. 2). Данные этой таблицы показывают, что вольтамперометрическое совместное определение меди и ртути возможно проводить с погрешностью измерений 15-20 % в диапазоне концентраций от 0.1 до 12 мкг/г. Предложенная методика проста, не требует большого количества реактивов и трудозатрат.

Таблица 1

Содержание ртути и меди в модельном растворе и проверка правильности методом «введено-найдено» (n = 3, P = 0.95)

Table 1

Content of mercury and copper in the model solution and verification of correctness by the “introduced-found” method (n = 3, P = 0.95)

Содержание элемента, мг/дм ³					
введено		найдено		σ, %	
Cu	Hg	Cu	Hg	Cu	Hg
0.10	0.10	0.11 ± 0.01	0.09 ± 0.01	10	11
0.50	1.00	0.62 ± 0.15	1.12 ± 0.13	24	12

Таблица 2

Проверка правильности вольтамперометрической методики определения содержания меди и ртути в модельных пробах волос методом «введено-найдено», (P = 0.95; n = 5).

Table 2

Verification of the correctness of the voltametric technique for determining the content of copper and mercury in model hair samples by the “entered-found” method, (P = 0.95; n = 5)

Объект	Элемент	Содержание меди и ртути, мкг/г		
		В пробе	Введено	Найдено
Проба волос № 1	Cu	2.15 ± 0.34	2.00	3.90 ± 0.65
	Hg	0.24 ± 0.04	0.20	0.41 ± 0.06
Проба волос № 2	Cu	4.94 ± 0.85	4.00	8.9 ± 1.5
	Hg	0.41 ± 0.08	0.40	0.87 ± 0.16
Проба волос № 3	Cu	8.9 ± 1.6	8.00	17.1 ± 2.9
	Hg	2.08 ± 0.31	4.00	5.95 ± 0.91

Таблица 3

Сравнение некоторых характеристик различных модифицированных электродов для вольтамперометрического определения Cu^{2+} и Hg^{2+}

Table 3

Comparison of some characteristics of different modified electrodes for the voltametric determination of Cu^{2+} and Hg^{2+}

Электрод	Аналит	Линейный диапазон (нг/мл ⁻¹)	LOD (нг/мл ⁻¹)	Литература
Золотой электрод, модифицированный меркаптоэтансульфонатом	Cu	317.7 – 3177	281.4	[18]
	Hg	–	–	
Графито-полиуретановый электрод, модифицированный БТСБА	Cu	–	0.8	[19]
	Hg	–	0.6	
Вибрирующий электрод из золотой микропроволоки	Cu	0.3 – 20.0	0.3	[20]
	Hg	0.06 – 2.0	0.06	
Вибрирующий электрод из золотой микропроволоки	Cu	0.4 – 30	0.4	[21]
	Hg	0.2 – 20	0.2	
Графитовый электрод, модифицированный Au и солями арендиазония	Cu	0.8 – 3200.0	0.2	Данная работа
	Hg	0.1 – 2000.0	0.05	

СРАВНЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОГО ЭЛЕКТРОДА С ДРУГИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Сравнение предлагаемых модифицированных с ранее известными модифицированными электродами для одновременного определения Hg^{2+} и Cu^{2+} приведено в табл. 3. Как видно из таблицы, линейный диапазон этой работы настолько шире, чем у других описанных электродов [18, 19], а также предел обнаружения предлагаемого электрода намного лучше, чем что для электродов, о которых сообщалось ранее [18–21].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан высокочувствительный электрохимический сенсор для совместного определения меди и ртути в волосах. Золото-графитовый электрод был успешно модифицирован арендиазониевыми тозилатами и полученные результаты показали высокую чувствительность и селективность по сравнению с золото-графитовым электродом. Изучено влияние концентрации модификатора арендиазоний тозилаты $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$ и различные заместители. Кроме того, было продемонстрировано аналитическое применение полученного нового электрода для анализа образцов волос. Установлены основные рабочие параметры вольтамперометрического совместного определения микроэлементов и предложена методика их определения. Время анализа одной пробы при анализе волос сокращено до 25 минут. Проверку правильности проводили методом «введено-найде-но». Установлен линейный диапазон определяемых концентраций при вольтамперометрическом определении микроэлементов на модифицированном арендиазонием золото-графитовом электроде – от

0.1 до 12 мкг/г. Погрешность их определения не превышала 25 %. Методика отличается простотой исполнения, минимальным расходом реактивов и улучшенными метрологическими характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования и эмпирические расчеты проводятся в рамках гранта «Программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета». Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука» (база) № 20.0025. ГЗБ.2020. Некоторые исследования проводились с использованием средств центра коллективного пользования ТПУ «Физико-химические методы анализа».

ACKNOWLEDGEMENTS

The research and empirical calculations were carried out as part of the Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program grant. The research was supported by State “Science” (base) assignment No 20.0025.GZB.2020. Some research was carried out by using the center of shared use facilities of TPU’s “Physical and chemical methods of analysis”.

ЛИТЕРАТУРА

- Trace Element Levels in Vegetable Sausages and Burgers Determined by ICP-OES / P. Padrón [et al.] // Biological Trace Element Research. 2020. V. 194. P. 616–626.
- Determination of Trace Metals in Garlic Bulbs (*Allium sativum* L.): A Variety Discrimination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / X. Tan [et al.] // J. of Applied Spectroscopy. 2020. V. 87. P. 194–199.
- Slepchenko G., Moiseeva E., Khlusov I. Zinc in the body and somatic health of industrial workers // Materials Science and Engineering. International Scientific and Practical Conference on Modern Problems of Ecology, Transport and Agricultural Technologies. 2020. № 941. 12001.

4. Изучение вольтамперометрического поведения йода и селена на органно-модифицированных электродах / В.И. Дерябина [и др.] // Ж. аналитической химии. 2013. Т. 68, № 10. С. 991-994.
5. Electrochemical determination of the levels of cadmium, copper and lead in polluted soil and plant samples from mining areas in Zamfara State, Nigeria / M.Ogunlesi [et al.] // J. of Electrochemical Science and Engineering. 2017. V. 7. P. 167-179.
6. Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Щукина Т.И. Применение арилдиазоний тозилатов для поверхностной модификации электродов при определении неорганических элементов методами вольтамперометрии // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 1. С. 445.
7. Кашуро В.А., Глушков Р.К. Лабораторная диагностика отравлений токсичными металлами // Биомедицинский журнал Medline.ru. 2020. Т. 21, № 96. С. 1237-1247.
8. Kariuki J.K., McDermott M.T. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts // Langmuir. 2001. V. 17. P. 5947–5951.
9. The determination of trace metals in estuarine and coastal waters using a voltametric in situ profiling system / K.A. Howell [et al.] // Analyst. 2003. V. 128. P. 734–741.
10. Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes / C. Garnier [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2006, V. 386. P. 313-323
11. Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic / M. Zaib [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. 2015. V.74. P. 895-908.
12. Kariuki J.K., McDermott M.T. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts // Langmuir. 2001. V. 17. P. 5947–5951.
13. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts / C. Saby [et al.] // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6805–6813.
14. Hasanjani H.R.A, Zarei K. An electrochemical sensor for atomolar determination of mercury (II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode // Biosensors & bioelectronics. 2019. V. 128. P 1-8.
15. Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ ions in water and some foodstuff samples / A. Afkhamia [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2013. V. 771. P 21-30.
16. McCord C.P., Ozerac T., Henry Ch.S.. Synthesis and grafting of diazonium tosylates for thermoplastic electrode // Analytical Methods. 2021. V. 13. P. 5056 – 50641.
17. Колпакова Н.А., Ларина Л.Н. Электроокисление ртути из бинарного сплава Au-Hg // Известия ТПУ. 2004. Т. 307, № 2. С. 123-127.
18. Abbasi S., Bahiraei A., Abbasai F. A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry // Analytical Methods. 2011. V. 129. P. 1274-1280.
19. Cesarino I., Cavalheiro T.G., Brett C.M.A. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica modified graphite-polyurethane composite electrode // Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis. 2010. V. 22. P. 61-68.
20. Construction of modified carbon paste electrode for highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of copper (II) and cadmium (II) / A. Afkhami [et al.] // Electroanalysis. 2015. V. 28. P. 296-303.
21. Alves G.M.S., Magalhães J.M.C.S., Soares H.M.V.M. Voltammetric quantification of Zn and Cu, together with Hg and Pb, based on a gold microwire electrode, in a wider spectrum of surface waters // Electroanalysis. 2013. V. 25. P. 493-502.

REFERENCES

1. Padrón P., Paz S., Rubio C., Gutiérrez Á., González-Weller D., Hardisson A. Trace Element Levels in Vegetable Sausages and Burgers Determined by ICP-OES. *Biological Trace Element Research*, 2020, no. 194, pp. 616–626. DOI: 10.1007/s12011-019-01778-4.
2. Tan X., Wang Zh., Liu M., He K. Determination of Trace Metals in Garlic Bulbs (*Allium sativum* L.): A Variety Discrimination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, no. 87, pp. 194–199. DOI: 10.1007/s10812-020-00982-8.
3. Slepchenko G., Moiseeva E., Khlusov I. Zinc in the body and somatic health of industrial workers. *Materials Science and Engineering. International Scientific and Practical Conference on Modern Problems of Ecology, Transport and Agricultural Technologies*, 2020, no. 941, 12001. DOI: 10.1088/1757-899X/941/1/012001.
4. Deryabina V.I., Slepchenko G.B., Nyung F.K., Lin Kh.Sh. Voltammetry behavior of iodine and selenium on new organo-modified electrodes: development of a procedure for the determination of iodine and selenium. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 10, pp. 896–899. DOI: 10.1134/S1061934813100043
5. Ogunlesi M., Okiei W., Adio-Adepoju A., Oluboyo M. Electrochemical determination of the levels of cadmium, copper and lead in polluted soil and plant samples from mining areas in Zamfara State, Nigeria. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2017, vol. 7, no. 4, pp. 167-179. DOI: 10.5599/jese.460.
6. Deryabina V.I., Slepchenko G.B., Shchukina T.I. [The use of arylidiazonium tosylates for surface modification of electrodes in the determination of inorganic elements by voltammetry methods]. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya [Modern problems of science and education]*, 2014, no. 1, pp. 445 (in Russian)
7. Kashuro V.A., Glushkov R.K. [Laboratory diagnosis of toxic metal poisoning]. *Biomeditsinskiy zhurnal Medline.ru [Biomedical Journal Medline.ru]*, 2020, vol. 21, no. 96, pp. 1237-1247 (in Russian)
8. Kariuki J.K., McDermott M.T. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. *Langmuir*, 2001, vol. 17, no 19, pp. 5947–5951. DOI: 10.1021/LA010415D
9. Howell K.A., Achterberg E.P., Braungardt Ch.B., Tappin A.D, Turner D.R., Worsfolda P.J. The determination of trace metals in estuarine and coastal waters using a voltametric in situ profiling system. *Analyst*, 2003, vol. 128. pp. 734–741. DOI: 10.1039/B300712J
10. Garnier C., Ludovic L., Gabriel B., Aurélie M., Mikkelsen Ø., Pižeta I. Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006, vol. 386, no. 2. pp. 313-323. DOI: 10.1007/s00216-006-0625-9
11. Zaib M., Athar M.M., Saeed A., Farooq U. Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, vol. 74, pp.895-908. DOI: 10.1016/j.bios.2015.07.058
12. James K. Kariuki, Mark T. McDermott. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of dia-

- zonium salts. *Langmuir*, 2001, vol. 17, no. 19, pp. 5947–5951. DOI: 10.1021/la010415d.
13. Saby C., Ortiz B., Champagne G.Y., Bélanger D. Electrochemical modification of glassy carbon electrode using aromatic diazonium salts. *Langmuir*, 1997. vol. 13, no. 25, pp. 6805–6813. DOI: 10.1021/la961033o.
14. Akbari Hasanjani H.R., Zarei K. An electrochemical sensor for attomolar determination of mercury(II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode. *Biosensors & bioelectronics*. 2019. vol. 128. pp. 1-8. DOI: 10.1016/j.bios.2018.12.039
15. Afkhamia A., Soltani-Felehgari F., Madrakian T., Ghaedi H., Rezaeivala M. Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions in water and some foodstuff samples. *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 771, pp. 21-30. DOI: 10.1016/j.aca.2013.02.031.
16. McCord C.P., Ozerac T., Henry Ch.S. Synthesis and grafting of diazonium tosylates for thermoplastic electrode. *Analytical Methods*, 2021, vol. 13, no. 42, pp. 5056 – 5064. DOI: 10.1039/d1ay00965f.
17. Kolpakova N.A., Larina L.N. [Electrooxidation of mercury from binary Au-Hg alloy]. *Izvestiya TPU [News TPU]*, 2004, vol. 307, no. 2, pp.123-127 (in Russian).
18. Abbasi S., Bahiraei A., Abbasai F. A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra-trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry. *Analytical Methods*, 2011, vol. 129, no. 3, pp. 1274-1280. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.05.020.
19. Cesarino I., Cavalheiro E. T.G., Brett C. M.A. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica modified graphite-polyurethane composite electrode. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2010, vol. 22, no. 1, pp. 61-68. DOI: 10.1002/elan.200900167
20. Afkhami A., Soltani-Shahrivar M., Ghaedi H., Madrakian T. Construction of modified carbon paste electrode for highly sensitive simultaneous electrochemical determination of trace amounts of copper (II) and cadmium (II). *Electroanalysis*, 2015, vol. 28, no. 2, pp. 296-303. DOI: 10.1002/elan.201500308.
21. Alves G.M.S., Magalhães J.M.C.S., Soares H.M.V.M. Voltammetric quantification of Zn and Cu, together with Hg and Pb, based on a gold microwire electrode, in a wider spectrum of surface waters. *Electroanalysis*, 2013, vol. 25, no. 2, pp. 493-502. DOI: 10.1002/elan.201200518.