

УДК 543:551

© И. М. Яснев, С. С. Ермаков

МЕТОД ПРЯМОЙ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ КУЛОНОМЕТРИИ С РАСЧЕТОМ ПОЛНОГО КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСТВА ПО ВЕЛИЧИНЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНОНА И ГИДРОХИНОНА

Предложен способ электрохимических измерений — прямой переменнотокковой кулонометрии — на принципах определения кулонометрической константы электрохимической ячейки, позволяющего существенно сократить время анализа по сравнению с ранее известными аналогами. Показана возможность определения хинона и гидрохинона в водных растворах. Найдены значения кулонометрических констант электрохимических ячеек для различных объемов раствора.

Кл. сл.: кулонометрия, полное количество электричества, кулонометрическая константа, хинон, гидрохинон

ВВЕДЕНИЕ

Потенциостатическая кулонометрия (ПК) является одним из самых точных методов анализа, что обуславливает ее применение в пробирном анализе и при аттестации стандартных образцов. Недостатком потенциостатической кулонометрии в ее классическом варианте является длительность измерений и невысокая чувствительность

Существует несколько способов нахождения полного количества электричества. Один из них предложил Мейтс [1]. В этом варианте метода необходимо проводить три последовательных измерения количества электричества Q_i с различными временами накопления t_n , удовлетворяющими условию $(\Delta t_2 - \Delta t_1) = (\Delta t_3 - \Delta t_2)$. Полное количество электричества Q_∞ рассчитывается по формуле

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)}. \quad (1)$$

Недостатком метода является необходимость проведения трех последовательных измерений, что увеличивает время анализа.

В работах [2, 3] предложено рассчитывать полное количество электричества по формуле

$$Q_\infty = \frac{Q_t}{1 - e^{-kt}}. \quad (2)$$

Этот способ также не лишен недостатков: например, необходимости интегрирования тока по времени. При этом из теории кулонометрии известно, что количество электричества Q_∞ , необходимое для электропревращения вещества, связано с начальным током i^0 и кулонометрической константой k следующим выражением:

$$Q_\infty = \frac{i^0}{k}, \quad (3)$$

которое позволяет рассчитать Q_∞ из результатов амперометрических измерений при условии, что известна величина k . Значение последней определяется условиями проведения измерений и теоретически может быть найдено по уравнению

$$k = \frac{D \cdot S}{\delta \cdot V}, \quad (4)$$

где S — площадь поверхности рабочего электрода; D — коэффициент диффузии; V — объем раствора и δ — толщина диффузионного слоя.

Экспериментально кулонометрическая константа k может быть найдена по уравнению

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = -kt. \quad (5)$$

Или переходя к десятичным логарифмам:

$$\lg\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = -Kt = -\frac{kt}{2.303}, \quad (6)$$

где C_i — текущее значение концентрации в любой момент времени, C_0 — начальная концентрация (коэффициент K далее будем также именовать кулонометрической константой).

Известно, что зависимость предельного тока от концентрации является линейной с коэффициентом пропорциональности k

$$i^0 = k' C. \quad (7)$$

Концентрационная константа связана с кулонометрической следующим [4] выражением:

$$k' = nFkV, \quad (8)$$

где F — постоянная Фарадея ($F = 96500$ Кл·моль).

Настоящая работа посвящена разработке переменноточкового варианта прямой потенциостатической кулонометрии. В качестве объекта исследования выбрана электрохимически обратимая, хорошо изученная [5–8] система хинон—гидрохинон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили в переменноточковом, постоянноточковом и импульсном режимах. Переменноточковый вариант был реализован на вольт-амперометрическом анализаторе АКВ-07 с трехэлектродным датчиком. При работе в постоянноточковом и импульсном режимах анализатор был подключен к полярографу ПУ-2. Данные записывали на ПЭВМ через интерфейсный блок "Графит-2". В качестве фонового электролита был выбран фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 7$. В качестве рабочих электродов использовали золотые вращающиеся дисковые электроды с площадью рабочей поверхности $S_{\text{эл.}} = 0.071 \text{ см}^2$. Электрод сравнения — хлоридсеребряный ($E = 0.203 \pm 0.001 \text{ В}$); вспомогательный — стеклоуглеродный тигель, служащий одновременно измерительной ячейкой. Скорость вращения рабочего электрода составляла во время анализа 1000 об./мин. Ячейки малого объема изготавливали аналогично [2]. Перед работой через ячейку в течение 15 мин продували аргон для удаления растворенного кислорода.

Очистка хинона проводилась перегонкой с паром, гидрохинон использовался без предварительной очистки. Растворы хинона и гидрохинона с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ готовились по точной навеске.

Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ Grafit-2 и Origin 6.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения кулонометрической константы электрохимической ячейки проводили электролиз растворов с известной концентрацией гидрохинона. Кулонометрическую константу K находили из графика зависимости $-\lg(C_i / C_0)$ от времени электролиза для каждого объема V_i . Как следует из формулы (4), величина константы является функцией объема анализируемого раствора. На рис. 1 представлены зависимости $-\lg(C_i / C_0)$ гидрохинона от времени электролиза для объемов раствора 2, 3, 4, 5 мл. Для каждого из них были рассчитаны значения констант. Аналогичные измерения были проведены для хинона (рис. 2). Результаты измерений приведены в табл. 1. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что среднее значение константы K , приведенное к объему, равному 1 мл, является величиной постоянной, равной при данных условиях измерений — для гидрохинона $K_{\text{ср}} = 2.60 \cdot 10^{-3} \text{ мл/с}$, для хинона $K_{\text{ср}} = 3.32 \cdot 10^{-3} \text{ мл/с}$. Величины значений констант k , согласно (6), составили $6.01 \cdot 10^{-3}$ и $7.64 \cdot 10^{-3} \text{ мл/с}$ соответственно.

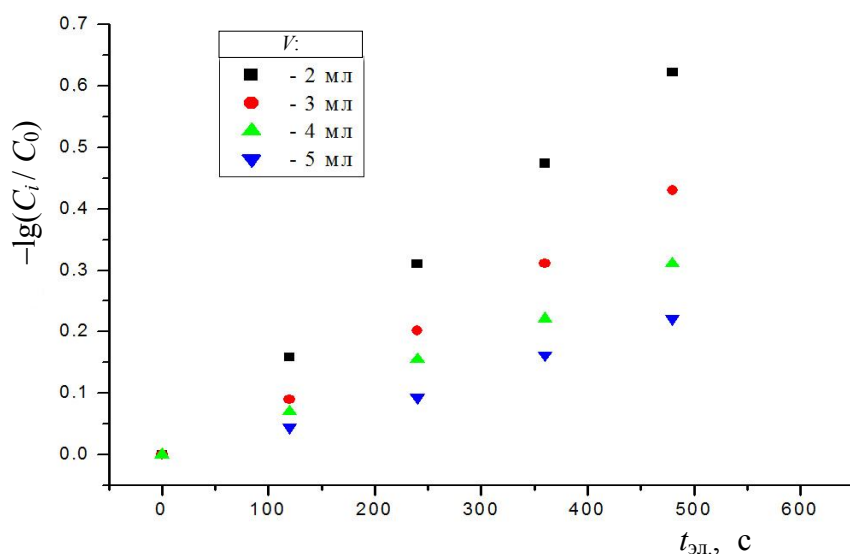


Рис. 1. Зависимости $-\lg(C_i / C_0)$ гидрохинона от суммарного времени электролиза $t_{\text{эл}}$ для различных объемов $V = 2\text{--}5$ мл.
 $S_{\text{эл-да}} = 7.1 \text{ мм}^2$, $C_x = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

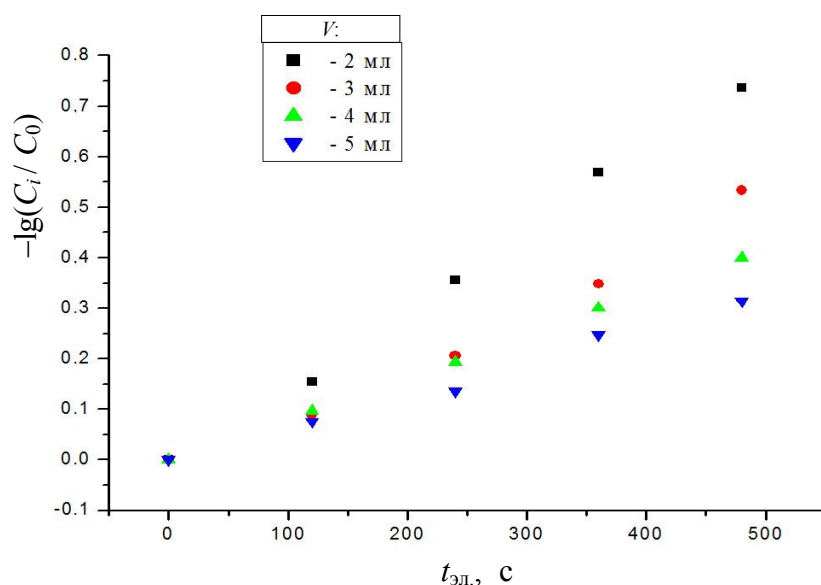


Рис. 2. Зависимости $-\lg(C_i / C_0)$ хинона от суммарного времени электролиза $t_{эл}$ для различных объемов $V = 2-5$ мл.
 $S_{эл-да} = 7.1 \text{ мм}^2$, $C_x = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

Табл. 1. Значения кулонометрических констант хинона и гидрохинона, определенных для различных объемов

Гидрохинон				Хинон			
V ячейки, мл	K	$K \cdot V$	$k \cdot V$	V ячейки, мл	K	$K \cdot V$	$k \cdot V$
2	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$5.99 \cdot 10^{-3}$	2	$1.59 \cdot 10^{-3}$	$3.18 \cdot 10^{-3}$	$7.32 \cdot 10^{-3}$
3	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$	$6.15 \cdot 10^{-3}$	3	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$3.42 \cdot 10^{-3}$	$7.88 \cdot 10^{-3}$
	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$2.64 \cdot 10^{-3}$	$6.08 \cdot 10^{-3}$				
4	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$6.28 \cdot 10^{-3}$	4	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$	$7.67 \cdot 10^{-3}$
	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$5.99 \cdot 10^{-3}$				
5	$2.55 \cdot 10^{-4}$	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$5.87 \cdot 10^{-3}$	5	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-3}$	$7.67 \cdot 10^{-3}$
Среднее значение		$2.61 \cdot 10^{-3}$	$6.01 \cdot 10^{-3}$	Среднее значение		$3.32 \cdot 10^{-3}$	$7.64 \cdot 10^{-3}$

В соответствии с уравнением (5) величина K не должна зависеть от начальной концентрации раствора C_0 . Для проверки соответствия экспериментальных данных указанному уравнению были определены кулонометрические константы для растворов с различными концентрациями гидрохинона в растворе. Полученные данные свидетельствуют о том, что значения констант практически не зависят от концентрации гидрохинона в растворе в изученном диапазоне концентраций (см. табл. 1).

Из уравнения (4) следует, что величина кулонометрической константы обратно пропорциональна объему исследуемого раствора. Экспериментальным подтверждением этому являются приведенные на рис. 3 для гидрохинона и на рис. 4 для хинона зависимости $\lg(C_i / C_0)$ от $-1/V$ при различных временах накопления, которые представляют собой прямые линии, сходящиеся в одной точке при достаточно больших объемах раствора, когда практически не происходит изменения концентрации при электролизе.

Переменнотоковая вольтамперометрия является существенно более чувствительным методом, чем постояннотоковый вариант за счет применения фазовой селекции тока. Однако применение переменнотоковой развертки потенциала осложнено тем, что при регистрации переменнотоковых вольтамперограмм происходит дифференцирование тока по потенциалу. Это осложняет нахождение абсолютного значения величины предельного диффузионного тока, ввиду того что константа интегрирования (т. е. обратной операции), как правило, неизвестна и является величиной, характеризующей определенный прибор. Для полярографа ПУ-2 эта проблема была решена аналогично [9] путем нахождения коэффициента высот пиков в переменнотоковом режиме на значение предельного тока. С этой целью были получены зависимости величин пиков от концентрации гидрохинона в переменнотоковом (отн. ед.) и постояннотоковом (А) режимах. Данные представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Как следует из этих

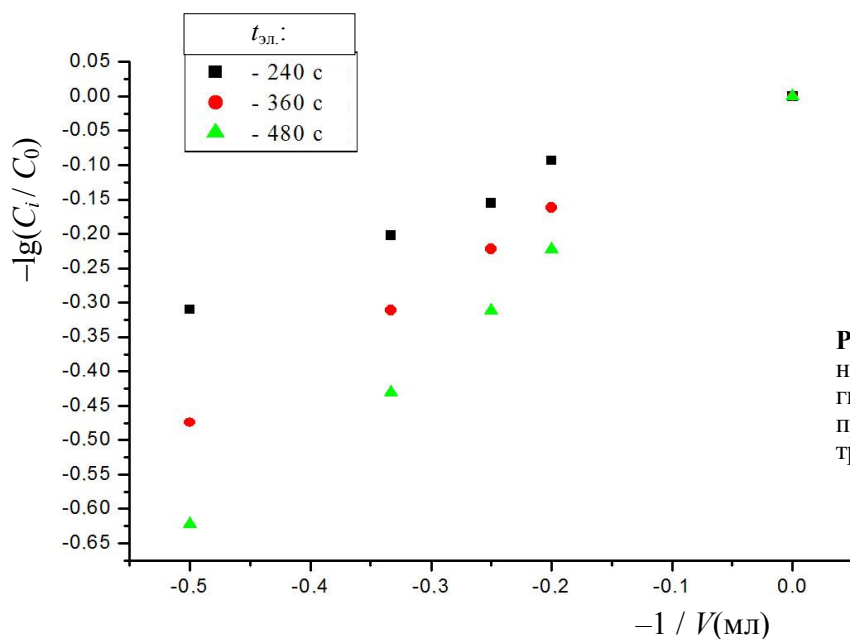


Рис. 3. Зависимости значений $-\lg(C_i / C_0)$, нормированных по времени, от $-1/V$ для гидрохинона, построенные по данным, приведенным на рис. 1, для времен электролиза 240, 360, 480 с

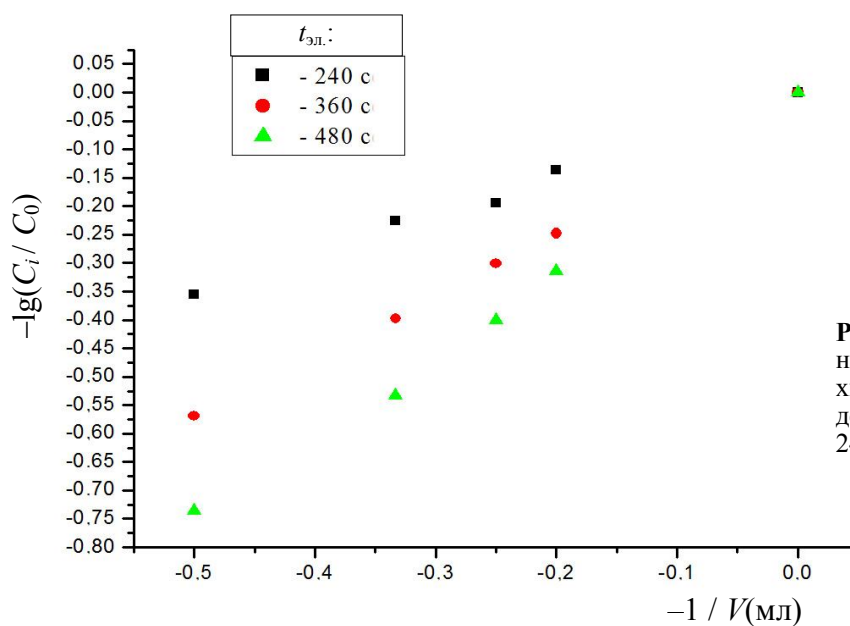


Рис. 4. Зависимости значений $-\lg(C_i / C_0)$, нормированных по времени, от $-1/V$ для хинона, построенные по данным, приведенным на рис. 2, для времен электролиза 240, 360, 480 с

данных, обе зависимости представляют собой прямые в широком диапазоне концентраций. Среднее значение коэффициента пересчета составило $(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ А/отн. ед.

Концентрационная константа k , рассчитанная из данных, представленных на рис. 6, составила $1170 \text{ А} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$. Подставляя полученное значение в уравнение (8), получаем значение константы, приведенной к объему 1 мл, $kV = 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \cdot \text{мл}$, что хорошо согласуется с величиной константы,

полученной из данных, представленных на рис. 1. Следовательно, найденные значения кулонометрических констант могут быть использованы при определении концентрации гидрохинона и хинона в растворе. Проверка последнего утверждения была выполнена с использованием метода "введено-найденно". Результаты анализа образцов с различной концентрацией исследуемого раствора приведены в табл. 2.

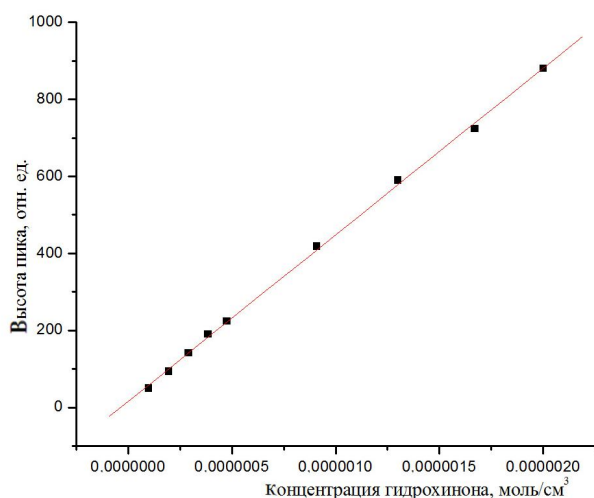


Рис. 5. Зависимость высоты пика гидрохинона от его концентрации.

Переменнотоковый вариант. V ячейки 3 мл

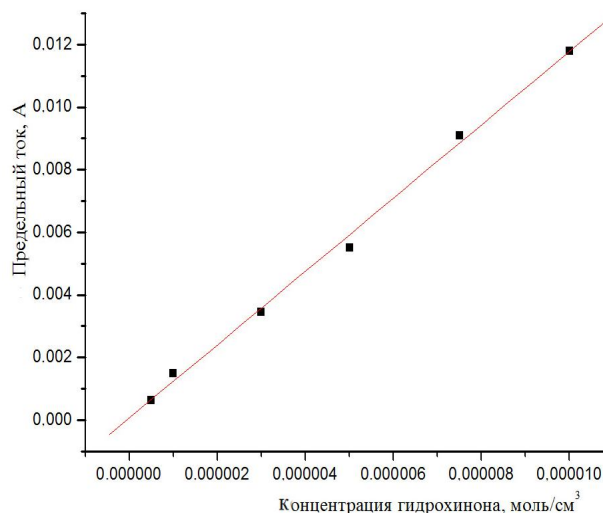


Рис. 6. Зависимость величины предельного диффузионного тока гидрохинона от его концентрации.

Постояннотоковый вариант. V ячейки 3 мл

Табл. 2. Результаты проверки метода прямой переменноточковой кулонометрии на примере гидрохинона способом "введено-найденно". Объем ячейки 3 мл

C гидрохинона введенная, моль/см ³	H пика, отн. ед.	i^0 , А	Q_{∞} , Кл	C гидрохинона найденная, моль/см ³
$1 \cdot 10^{-7}$	48	$1.49 \cdot 10^{-4}$	0.0248	$8.6 \cdot 10^{-8}$
$3 \cdot 10^{-7}$	162	$5.20 \cdot 10^{-4}$	0.0837	$2.89 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-7}$	270	$8.37 \cdot 10^{-4}$	0.1395	$4.81 \cdot 10^{-7}$

Из представленной таблицы с результатами видно, что найденные значения концентраций гидрохинона в растворе хорошо соответствуют введенным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meites L. End point location in controlled-potential coulometric analysis // *Analytical Chemistry*. 1959. V. 31, N 7. P. 1285–1286.
2. Ермаков С.С., Шеремет А.А. Определение меди, кадмия и свинца в водных растворах комбинированным безэталонным электрохимическим методом // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. С. 1970.
3. Цапко Ю.В., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. Экспрессный вариант безэталонного инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в водных растворах // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. С. 1067–1071.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 591 с.
5. Ксенжек О.С., Петрова С.А. Электрохимические свойства обратимых биологических редокс-систем. М.: Наука, 1986. 245 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 429 с.
7. Rafiee M., Nematollahi D. Voltammetry of electroinactive species using Quinone/Hydroquinone redox: A known redox system viewed in a new perspective // *Electroanalysis*. 2007. V. 19, N 13. P. 1382–1386.
8. Sun W., Jiang Q., Yang M., Jiao K. Electrochemical behaviors of hydroquinone on a carbon paste electrode with ionic liquid as binder // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29, N 5. P. 915–920.
9. Цапко Ю.В., Шеремет А.А., Ермаков С.С. Вольтамперометрия переменного тока как способ повышения чувствительности определения ионов тяжелых металлов методом инверсионной вольтам-

перометрии, не требующей концентрационной градуировки // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 2. С. 66–69.

Санкт-Петербургский государственный университет

Контакты: *Ермаков Сергей Сергеевич*,
sermakov-jun1@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 28.04.2011.

**ALTERNATING CURRENT COULOMETRY TECHNIQUE
WITH DETERMINATION OF TOTAL QUANTITY OF ELECTRICITY
BY COULOMETRIC CONSTANT.
DETERMINATION OF BENZOQUINONE AND HYDROQUINONE**

I. M. Iasnev, S. S. Ermakov

Saint-Petersburg State University

Method of electrochemical measurements, a direct alternating-current coulometry, based on the principles of determination the coulometric constant of the electrochemical cell is proposed. This method significantly reduces analysis time compared to the previously known analogs. The possibility of determining the quinone and hydroquinone in aqueous solutions is shown. The values of coulometric constants of electrochemical cells for the different volumes of solution were found.

Keywords: potentiostatic coulometry, alternating current, coulometric constant, benzoquinone, hydroquinone