

УДК 543: 551

© И. М. Яснев, О. В. Мустя, Е. О. Аверяскина, С. С. Ермаков

ИМПУЛЬСНЫЙ ПЕРЕМЕННОТОКОВЫЙ СПОСОБ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРА-БЕНЗОХИНОНА И ФЕНОЛА

Предложен способ импульсных переменноточковых измерений тока электрохимической реакции, отличающийся от классических амперометрических и нормальных импульсных вариантов тем, что область потенциалов рабочего электрода выбирается в области потенциала полуволны определяемого компонента, а не в области предельного диффузионного тока, и на фронт импульса накладывается переменноточковая развертка потенциалов. Выбраны оптимальные параметры для определения хинона и фенола. Получены линейные зависимости аналитического сигнала от концентрации указанных веществ.

Кл. сл.: амперометрическое измерение, импульсный режим, потенциал полуволны, переменноточковые измерения

ВВЕДЕНИЕ

Амперометрия в классическом ее варианте заключается в измерении величины предельного диффузионного тока в постоянноточковом или импульсном режимах [1]. Эти варианты измерений существенно уступают в чувствительности различным вариантам переменноточковых методов, применение которых невозможно при амперометрических измерениях, поскольку связано с дифференцированием величины тока по потенциалу. Дифференцирование постоянной величины предельного диффузионного тока в этом случае приводит к нулевому значению аналитического сигнала.

Для повышения чувствительности амперометрии применяют вольтамперометрические детекторы с быстрой переменноточковой разверткой потенциала. Использование таких детекторов сужает класс определяемых веществ, поскольку налагает жесткие требования на обратимость электродной реакции [2], и ухудшает соотношение сигнал/шум.

Возможен другой подход к амперометрическим измерениям, использующий импульсно-переменноточковый способ измерения. В этом случае форма налагаемого импульса выглядит, как показано на рис. 1, где ΔE — высота импульса; ΔE_f — амплитуда переменного напряжения; Δt — продолжительность импульса, связанная со скоростью развертки переменного напряжения V_p соотношением

$$\Delta t = \frac{|E_{нач} - E_{кон}|}{V_p},$$

где $E_{нач}$ и $E_{кон}$ — собственно потенциалы начала и

конца развертки переменного тока.

Для улучшения соотношения сигнал/шум при переменноточковых измерениях на фронте импульса используется фазовая селекция сигнала.

Выбор параметров измерений производится следующим образом. На первом этапе снимается вольтамперограмма переменного тока. Далее находят высоту пика, потенциал максимального значения E_n , значение которого всегда близко к потенциалу полуволны для данного вещества, и величина полуширины пика $W_{1/2}$. Величина амплитуды импульса должна удовлетворять условию

$$H \in \left[\left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{W1}}, \left(\frac{dI}{dE} \right)_{E_{W3}} \right].$$

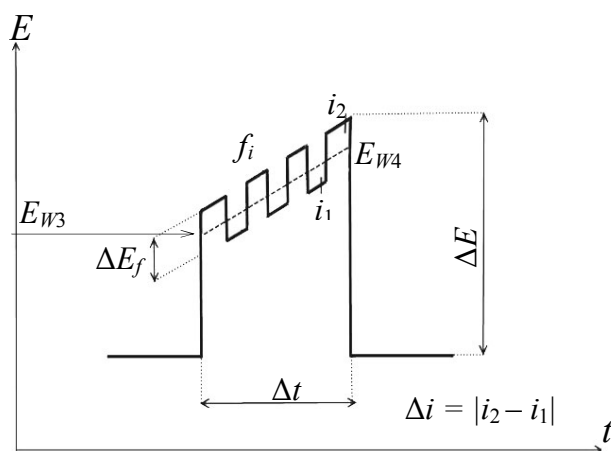


Рис. 1. Форма импульса для импульсных переменноточковых измерений

Такой подход позволяет совместить преимущества двух вариантов амперометрического детектирования на твердых электродах: малую чувствительность к адсорбции аналита или продукта реакции нормального импульсного варианта, и высокую чувствительность переменноточковых разверток напряжения.

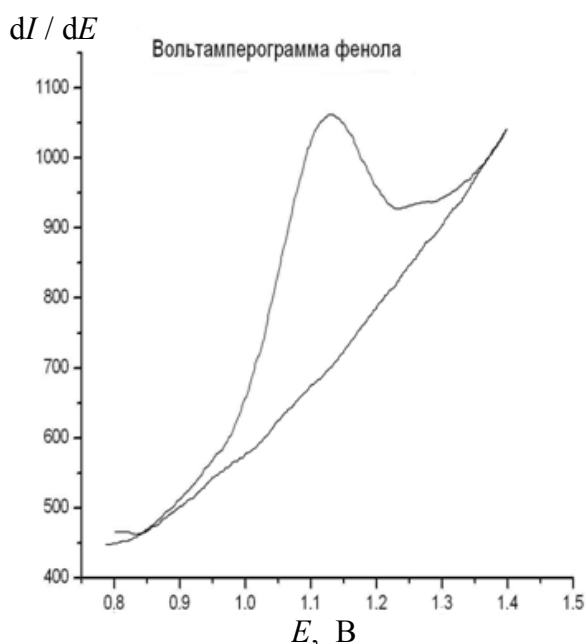
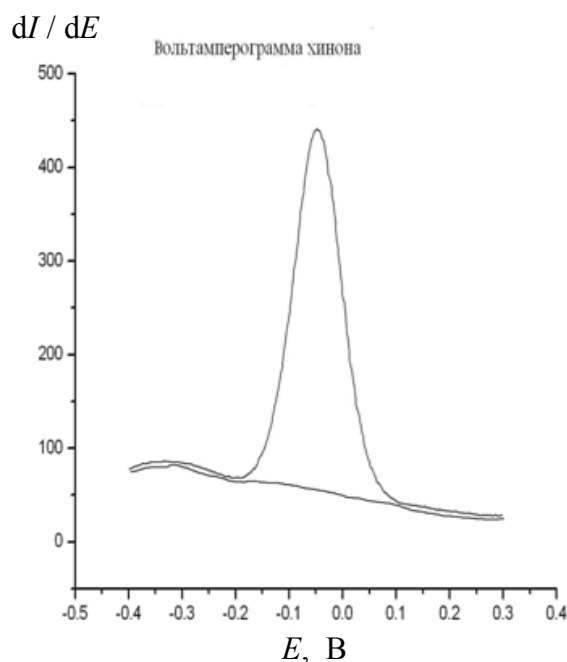


Рис. 2. Вольтамперограммы фенола и парабензохинона

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная проверка предлагаемого метода измерений проводилась в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием вольтамперометрического анализатора АКВ-07 МК с программным обеспечением Polar 4.1 и полярографа ПУ-1, подключенного к персональному компьютеру с помощью интерфейсного блока Grafit-2. В качестве рабочих электродов использовали золотой вращающийся дисковый электрод с площадью поверхности $S_{\text{эл}} = 0.071 \text{ см}^2$ для определения и стеклоуглеродный электрод такой же площади для фенола. Электрод сравнения — хлоридсеребряный ($E = 0.203 \pm 0.001 \text{ В}$); вспомогательный — стеклоуглеродный тигель, служащий одновременно измерительной ячейкой. Для определения хинона в качестве фонового электролита был выбран фосфатный буферный раствор с $\text{pH} = 7$. Для определения фенола использовалась смесь ацетонитрила и 1% фосфорной кислоты (35 : 65). Вольтамперограммы снимали в покоящемся растворе. Перед измерениями через раствор в течение 15 мин продували аргон для удаления растворенного кислорода.

Очистка пара-бензохинона проводилась перегонкой с паром. Раствор пара-бензохинона с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ готовился по точной навеске, а фенола — из спиртового раствора ГСО.

Измерения проводились в режиме постоянного тока, нормальном импульсном и переменноточковом импульсном варианте детектирования. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ Grafit-2 и Origin® 6.1.

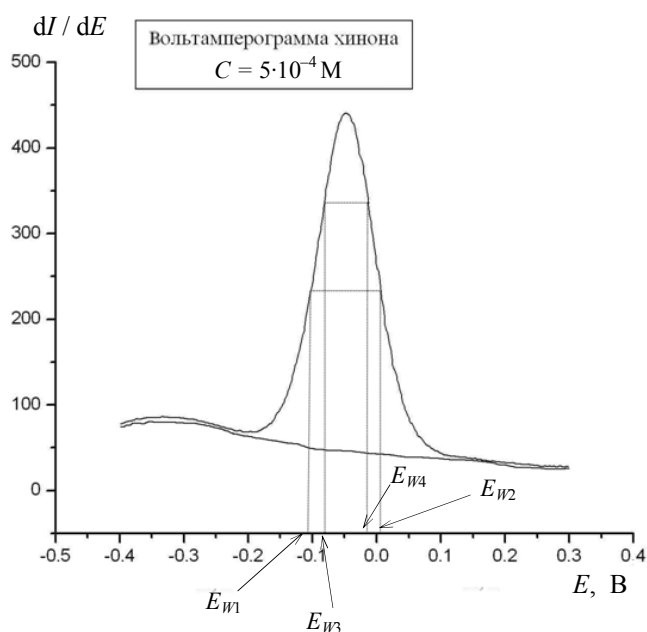
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выбора оптимальных параметров переменноточковых импульсов были получены вольтамперограммы переменного тока с квадратной формой поляризующего напряжения в растворах пара-бензохинона и фенола (см. рис. 2). Характеристики развертки поляризующего напряжения приведены в табл. 1. Далее из полученных вольтамперограмм были рассчитаны значения полуширины пика $W_{1/2}$, ширины пика на трех четвертях высоты $W_{3/4}$ и отвечающие им величины потенциалов на подъеме и спаде пика: E_1 , E_2 , E_3 и E_4 , как это показано на рис. 3.

Начальный и конечный потенциалы фронта импульса были выбраны на трех четвертях высоты $W_{3/4}$, поскольку приводят к более высокому значению аналитического сигнала. Значения E_3 и E_4 составили для хинона -15 и -75 мВ , для фенола 1080 и 1150 мВ . В качестве примера на рис. 4 приведены аналитические сигналы для разных концентраций хинона. Обработка сигнала проводилась

Табл. 1. Параметры развертки в переменноточковом варианте детектирования

Наименование параметра	Фенол	Хинон
Амплитуда переменного напряжения, мВ	10	20
Скорость развертки, мВ/с	50	50
Начальный потенциал, В	0.8	0.3
Конечный потенциал, В	1.5	-0.4

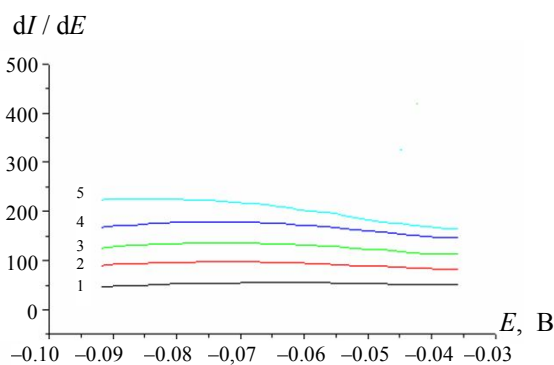


$$W_{1/2} = |E_{И2} - E_{И1}|, \quad W_{3/4} = |E_{И4} - E_{И3}|$$

Рис. 3. Выбор параметров развертки для пара-бензохинона

следующим образом: сглаживание осуществляли медианами по тройкам, затем находили максимальное значение сглаженной последовательности, которое принималось за значение аналитического сигнала.

На примере пара-бензохинона были проведены сравнительные измерения с использованием постоянного, нормального импульсного и импульсного переменноточкового (используя приве-

**Рис. 4.** Импульсная переменноточковая вольтамперограмма на примере растворов пара-бензохинона, концентрации 1 — $1 \cdot 10^{-4}$, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$, 3 — $3 \cdot 10^{-4}$, 4 — $4 \cdot 10^{-4}$, 5 — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

денные выше параметры) детектирования и рассчитаны пределы обнаружения для каждого из них по 3σ -критерию (см. табл. 2).

Приведенные результаты свидетельствуют о существенно более высокой чувствительности импульсного переменноточкового способа детектирования по сравнению с постоянноточковым и нормальным импульсным вариантами.

Табл. 2. Расчет пределов обнаружения хинона по 3σ -критерию для переменнотокowego, постояннотокowego и импульсного переменнотокowego режимов ($C_{\text{lim}} = 3\sigma C_0 / h_{\text{пика}}$)

Режим	σ	$h_{\text{пика}}$	C_0, M	C_{lim}, M
Постояннотоковой	60	440	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Импульсный	1.5	78	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Импульсный переменнотоковой	2	55	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$

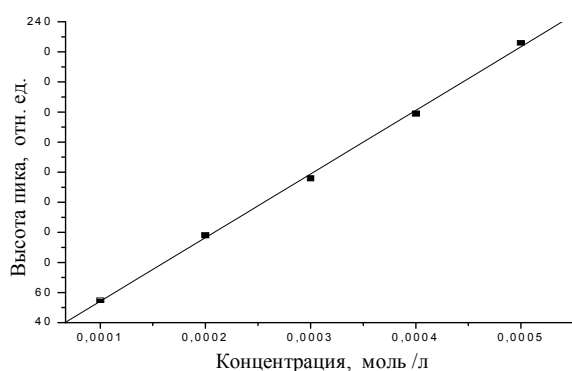


Рис. 5. Зависимость высоты пика на импульсных переменнотокowych вольтамперограммах от концентрации пара-бензохинона

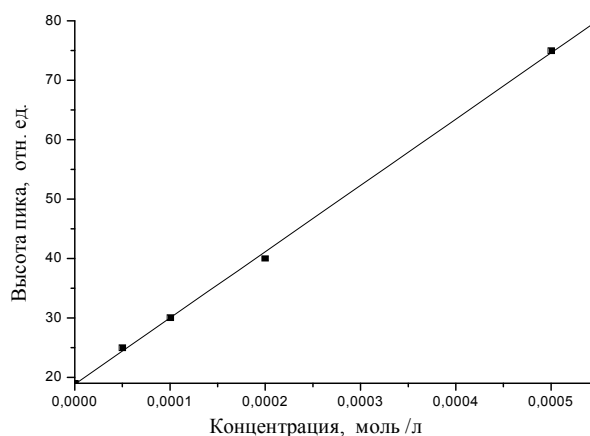


Рис. 6. Зависимость высоты пика от концентрации фенола. Импульсный переменнотоковой вариант измерений

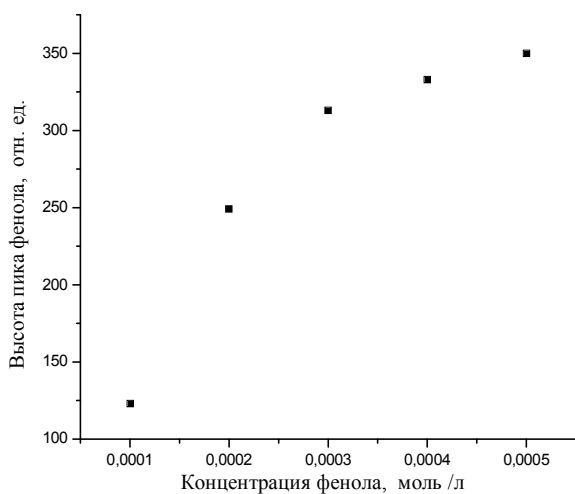


Рис. 7. Зависимость высоты пика от концентрации фенола. Переменнотоковой вариант измерений

Далее были получены зависимости высоты пика от потенциала для переменнотокowego варианта измерений в растворах с различными концентрациями хинона и фенола. Зависимость максимального тока пара-бензохинона от концентрации приведена на рис. 5 и представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, что позволяет использовать этот метод детектирования в варианте градуировочного графика и стандартных добавок. Зависимость максимального тока от концентрации фенола для переменнотокowego импульсного варианта детектирования приведена на рис. 6. В диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л она также представляет собой прямую линию, чем выгодно отличается от переменнотокowego варианта, где насыщение поверхности электрода и как следствие отклонение линейности аналитического сигнала от концентрации происходит при более низких концентрациях (рис. 7).

Табл. 3. Результаты измерений фенола в воде фотометрическим методом, методом ВЭЖХ и импульсным переменноточковым методом ($n = 3, P = 0.95$)

Метод	$C_{\text{введ}}$, мкг/л	$C_{\text{найд}} \pm \Delta$, мкг/л	δ , %
Фотометрический	10.0	12.9 \pm 0.9	6.8
ВЭЖХ	10.0	8.7 \pm 0.5	5.4
Импульсный переменноточковый	10.0	9.9 \pm 0.2	2.0

Проверка правильности измерений импульсно-го переменноточкового способа детектирования была выполнена анализом пробы воды, зараженной фенолом, которая была получена из лаборатории Научно-исследовательского института Арктики и Антарктики после твердофазной экстракции. Также были проведены сравнительные измерения этой пробы фотометрическим методом и методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора (регистрация проводилась на длине волны 220 нм). Результаты измерений приведены в табл. 3.

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что значения концентраций, полученные импульсным переменноточковым методом, хорошо соответствуют введенным, что показывает перспективность предложенного метода для определения электрохимически активных органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 327 с.
2. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2010. 284 с.

Санкт-Петербургский государственный университет

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

Материал поступил в редакцию 15.06.2011.

PULSE ALTERNATING-CURRENT TECHNIQUE OF AMPEROMETRIC MEASUREMENTS. DETERMINATION OF BENZOQUINONE AND PHENOL

I. M. Yasnev, O. V. Mustya, E. O. Averyaskina, S. S. Ermakov

Saint-Petersburg State University

A technique for pulsed alternating-current measurements of the electrochemical reaction current is proposed. It differs from the classical and normal pulsed amperometric versions in that the range of the working electrode potentials is selected in the half-wave potential of determined component, and not in limiting diffusion current, and alternating-current scanning is superimposed on the impulse front. Optimal conditions for benzoquinone and phenol detection are selected. Linear dependence of analytical signal on the concentration of these substances was obtained.

Keywords: amperometric measurements, pulse mode, half-wave, alternating-current measurements