

# ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ АНИЛИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

И.К. Ускова, О.Н. Булгакова, Н.В. Иванова, В.А. Невоструев

*Рассмотрена возможность определения анилина методом циклической вольтамперометрии на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах. Изучено влияние скорости линейной развертки потенциала и площади поверхности электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродов на чувствительность определения анилина.*

## ВВЕДЕНИЕ

Контроль за чистотой водных ресурсов предъявляет повышенные требования к методам определения распространенных промышленных токсикантов, к которым относятся анилин и его производные. Существующие в настоящее время методы определения анилина (экстракционное фотометрирование анилина, определение летучих (с паром) аминов и др.) позволяют определять анилин на уровне ПДК и ниже, но только после предварительного концентрирования, что усложняет и удорожает анализ [1, 2].

Электрохимические методы определения: инверсионная, адсорбционная вольтамперометрия характеризуются низким пределом обнаружения, простотой и экспрессностью анализа, однако при определении анилина используется редко, что связано со специфическими свойствами анилина – наличием нескольких пиков на вольтамперных кривых, возможностью необратимого образования продуктов окисления в ходе электродной реакции [3, 4]. Использование электрохимической подготовки поверхности электрода в сочетании с анодно-катодной разверткой потенциала позволяют оптимизировать условия электрохимического определения анилина.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в перемешиваемом растворе, в котором преобладающим видом массопереноса является диффузия, является одним из доступных методов исследования электродных процессов органических соединений.

Данная работа посвящена изучению возможности определения анилина (An) методом циклической вольтамперометрии на электрохимически модифицированных стеклоуглеродных электродах (СУЭ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию циклических вольтамперных кривых проводили на «Анализаторе вольтамперометрическом ТА-4» с использо-

ванием трехэлектродной ячейки: электроды сравнения и вспомогательный – торцевые СУЭ ( $d=2$  мм), индикаторные – торцевой ( $S=3,14$  мм<sup>2</sup>) или стержневой ( $S=40,82$  мм<sup>2</sup>) СУЭ. Фоновый электролит 0,1 М водный раствор  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Механическую обработку СУЭ осуществляли полированием торца электрода на суспензии  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  до зеркальной поверхности. Электрохимическую обработку (ЭХО) СУЭ проводили в течение 20 с с использованием внешнего источника тока в водном растворе 0,1 М КОН с добавлением ацетона (19:1) [5].

Вольтамперные кривые регистрировали в интервале потенциалов от  $-0,1$  до  $+1,3$  В (анодно-катодный цикл) при скоростях линейной развертки потенциалов от 50 до 200 мВ/с в интервале концентраций анилина  $(2,2 \div 85,2) \cdot 10^{-7}$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

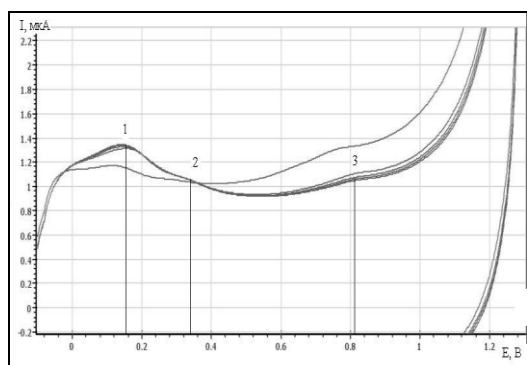
ЦВА-кривые электрохимически модифицированного торцевого СУЭ в растворе фонового электролита характеризуются отсутствием каких-либо пиков, рабочая область потенциалов ограничена в положительной области потенциалом  $+1,1$  В.

Введение стандартного раствора анилина приводит к появлению на ЦВА-кривых серии пиков (рисунок 1).

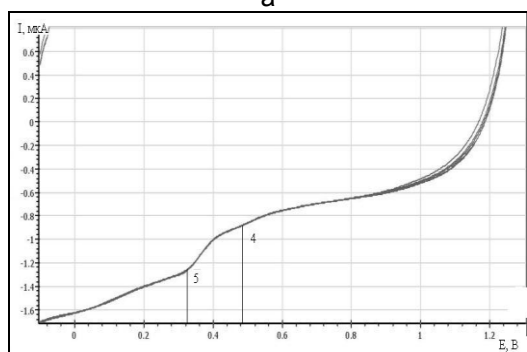
Учитывая сложный вид кривых, для более точного измерения токов и потенциалов пиков далее использовался режим дифференциальной регистрации.

В области концентраций анилина до  $c(\text{An})=3,62 \cdot 10^{-6}$  моль/л на анодных кривых наблюдали три пика ( $E_1=0,25$  В;  $E_2=0,36$  В;  $E_3=0,73$  В) и на катодных – два ( $E_4=0,42$  В;  $E_5=0,30$  В) (рисунок 2).

С увеличением концентрации An в растворе вид ЦВА-кривых усложняется появлением дополнительных пиков: анодного предпика у 1-го при  $E = 0,17$  В и катодного послепика у 5-го при  $E = 0,17$  В (рисунок 3).



а



б

Рисунок 1. Интегральные вольтамперограммы ТСУЭ в растворе анилина:  $c(\text{An}) = 6,62 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $v = 100$  мВ/с (а – анодная ветвь; б – катодная ветвь)

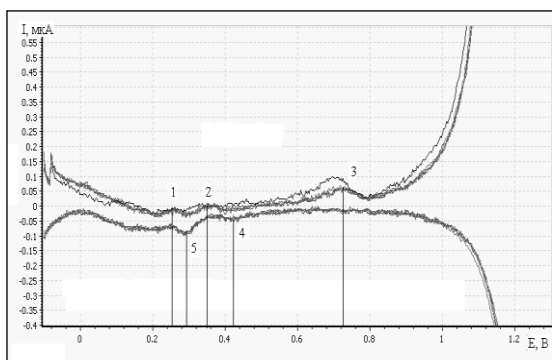


Рисунок 2. Вольтамперограммы ТСУЭ в растворе анилина:  $c(\text{An}) = 4,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л,  $v = 100$  мВ/с

Из рисунка 3 видно, что 1, 2, 4, и 5 пики имеют правильную симметричную форму, в отличие от 3 пика, вершина которого с ростом концентрации An в растворе фонового электролита становится более размытой.

Независимо от скорости линейной развертки потенциала первая анодная ВА-кривая отличается от последующих вследствие изменения как концентрации электроактивных частиц (исходные, промежуточные и конечные продукты реакции), так и состояния

поверхности СУЭ. Катодные кривые при повторных регистрациях воспроизводятся.

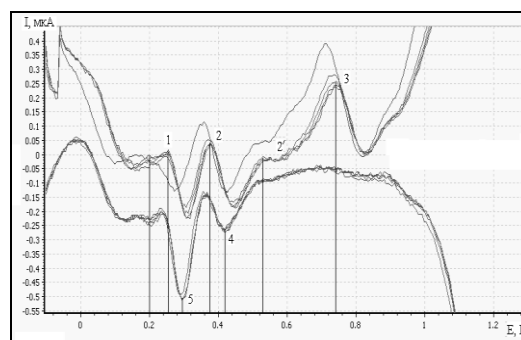


Рисунок 3. Вольтамперограммы ТСУЭ в растворе анилина:  $c(\text{An}) = 1,52 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $v = 200$  мВ/с

Все регистрируемые пики увеличиваются с ростом  $c(\text{An})$ . За аналитический сигнал были приняты анодный пик окисления анилина при  $E_3$  и катодный при  $E_5$ , т.к. они регистрируются на всех ЦВА-кривых и свободны от влияния наложения соседних сигналов (пигов). Зависимости тока анодного 3-го и катодного 5-го пиков от концентрации анилина характеризуются наличием двух линейных участков (рисунки 4, 5), причем изменение наклона зависимостей для аналитических пиков 5 и 3 наблюдается в одной области концентраций анилина (таблица 1).

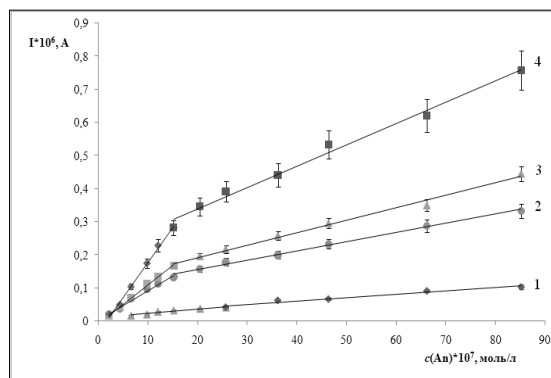


Рисунок 4. Зависимости тока анодного пика ( $E_3 = 0,74$  В) от концентрации An при скоростях развертки  $v$  (мВ/с): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 на ТСУЭ после ЭХО

С увеличением скорости развертки потенциалов от 50 до 200 мВ/с происходит закономерное повышение токов пиков и соответственно чувствительности определения анилина, однако вид зависимостей ток – концентрация сохраняется прежним (рисунки 4, 5). Пики незначительно смещаются в более положительную область потенциалов (за исключением первого пика при  $E_1 = 0,22$  В).

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ АНИЛИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

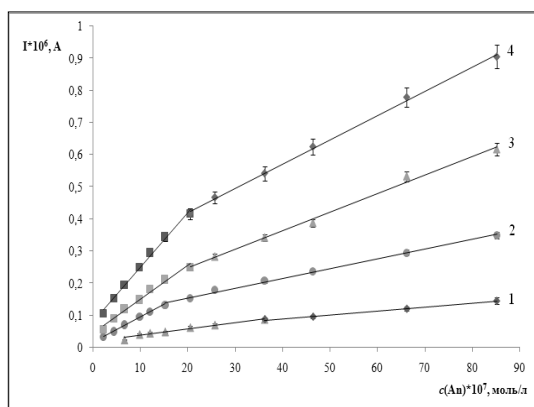


Рисунок 5. Зависимость тока катодного пика ( $E_5 = 0,31$  В) от концентрации  $An$ , при скоростях развертки  $v$  (мВ/с): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 на ТСУЭ после ЭХО

Наличие двух линейных участков на градуировочных зависимостях (ГЗ) свидетельствует об изменении характера электродного процесса в области больших концентраций, что, по-видимому, связано с предельным заполнением поверхности стеклоуглерода адсорбированными молекулами анилина (и катионами анилина). При малых концентрациях анилина в растворе происходит горизонтальная (по кольцу) адсорбция анилина с последующим его окислением. При увеличении концентрации анилина меняется ориентация адсорбции молекул на вертикальную (по заместителю).

Таблица 1

Параметры линейной зависимости токов анодного ( $E_3=0,73$  В) и катодного ( $E_5=0,31$  В) пиков от концентрации анилина в растворе для ТСУЭ

$v$ , мВ/с	№ пика	Диапазон линейности $\cdot 10^7$ , моль/л	$I = a \cdot 10^2 c + b \cdot 10^6$
50	3	6,6÷25,7	$c + 0,010$
		25,7÷85,2	$c + 0,021$
	5	6,6÷36,2	$2c + 0,019$
		36,2÷85,2	$c + 0,042$
100	3	2,2÷15,2	$8c + 0,003$
		15,2÷85,2	$2c + 0,099$
	5	2,2÷15,2	$7c + 0,017$
		15,2÷85,2	$3c + 0,094$
150	3	2,2÷15,2	$11c - 0,007$
		15,2÷85,2	$3c + 0,116$
	5	2,2÷20,5	$10c + 0,046$
		20,5÷85,2	$5c + 0,131$
200	3	2,2÷15,2	$21c - 0,032$
		15,2÷85,2	$6c + 0,210$
	5	2,2÷20,5	$17c + 0,080$
		20,5÷85,2	$7c + 0,269$

Вид фоновых ВА-кривых для ССУЭ отличается от вида фоновой для торцевого, кроме того, с изменением скорости линейной развертки потенциала меняется (увеличивается) наклон базовой анодной ветви.

При использовании ССУЭ электрода в качестве индикаторного окислительно-восстановительная картина в целом оказалась проще, чем в случае торцевого электрода. На ЦВА-кривых наблюдались анодные пики при  $E_2 = 0,29$  В и  $E_3 = 0,89$  В, причем пик 3 смещен в область более положительных потенциалов, кроме того, в данном случае отчетливо видно, что он является суммарным. Как на катодной, так и на анодной ветвях циклических ВА-кривых наибольшие изменения зафиксированы в области потенциалов  $-0,1 \div 0,4$  В (рисунок 6): на анодной ветви отсутствует пик при  $E = 0,17$  В, но фиксируется широкий пик в более отрицательной области потенциалов; на катодной кривой не проявляются дополнительные пики при  $E = 0,17$  В.

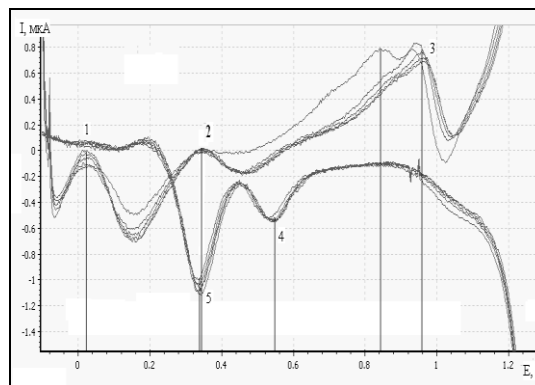


Рисунок 6. Вольтамперограммы ССУЭ в растворе анилина,  $c(An)=3,62 \cdot 10^{-6}$  М,  $v=100$  мВ/с

Первая анодная ВА-кривая стержневого СУЭ также отличается от последующих. Следует отметить, что на базовой катодной ветви в данном случае присутствует размытый пик в области потенциалов  $-0,1 \div 0,4$  В, отражающий, скорее всего, присутствие активных групп, образующихся на поверхности электрода в процессе электрохимической подготовки. Ещё одним полезным в плане аналитического применения отличием характеристик стержневого СУЭ от торцевого является то, что градуировочные зависимости токов анодного 3-го и катодного 5-го пиков от концентрации анилина в растворе линейны во всем интервале концентрации  $(2,2 \div 85,2) \cdot 10^{-7}$  моль/л (рисунки 7, 8), вне зависимости от скорости развертки потенциалов. Этот факт также подтверждает наличие адсорбции участников электродной реакции.

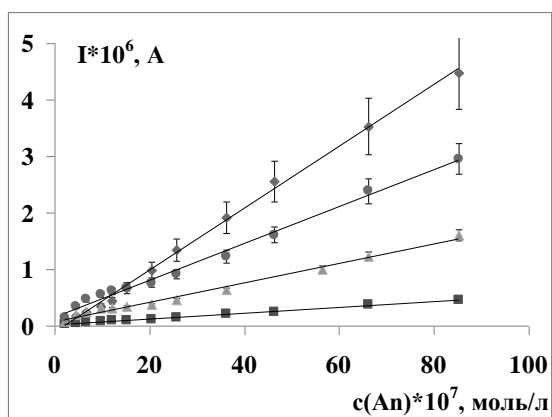


Рисунок 7. Зависимость силы тока анодного пика ( $E_3 = 0,89$  В) от концентрации анилина, при скоростях развертки  $\nu$  (мВ/с): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 на ССУЭ после ЭХО

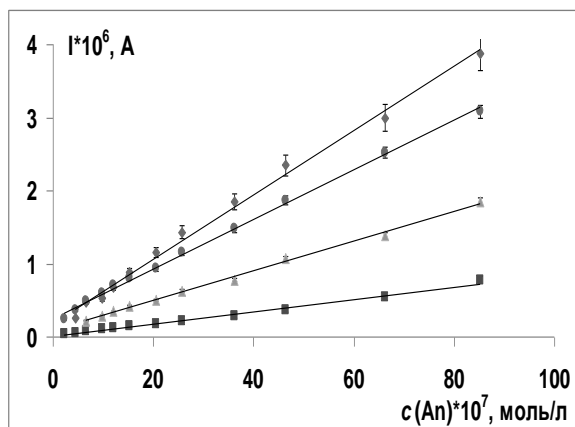


Рисунок 8. Зависимость силы тока катодного пика ( $E_5 = 0,31$  В) от концентрации An в растворе, при скоростях развертки  $\nu$  (мВ/с): 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200 на ССУЭ после ЭХО

Параметры зависимостей токов анодного ( $E_3 = 0,87$  В) и катодного ( $E_5 = 0,26$  В) пиков от концентрации анилина для ССУЭ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры зависимостей тока анодного ( $E_3 = 0,87$  В) и катодного ( $E_5 = 0,26$  В) пиков от концентрации анилина для ССУЭ

$\nu$ , мВ/с	№ пика	Диапазон линейности $\cdot 10^7$ , моль/л	$I = a \cdot 10^2 C + b \cdot 10^6$
50	3	2,2÷85,2	$5c+0,024$
	5	2,2÷85,2	$8c+0,013$
100	3	2,2÷85,2	$17c+0,077$
	5	6,6÷85,2	$20c+0,093$
150	3	2,2÷85,2	$32c+0,164$
	5	2,2÷85,2	$33c+0,253$
200	3	2,2÷85,2	$54c-0,105$
	5	4,4÷85,2	$43c+0,189$

С ростом  $c(\text{An})$  четыре основных пика смещаются в более положительную область потенциалов приблизительно на 0,07 В. Наклоны зависимостей «ток – концентрация» возрастают при увеличении скорости.

Для определения природы регистрируемых пиков были рассчитаны критерии, позволяющие оценить степень обратимости и выявить наличие стадии адсорбции в электродных процессах. Сигналы перед пиком при  $E_1$  и после пика при  $E_5$  можно отнести к адсорбционным, исходя из формы и положения пиков. Исходя из зависимостей  $\bar{I}(c \cdot \nu)$  и  $\bar{I}(c \cdot \nu^{1/2})$  от  $\nu_{\text{разв}}$  и  $\bar{I}/c$  от  $c(\text{An})$ , установили адсорбционную природу пиков 2' и 4 (таблицы 3, 4).

Таблица 3

Влияние  $\nu_{\text{разв}}$  на  $\bar{I}(c \cdot \nu)$  и  $\bar{I}(c \cdot \nu^{1/2})$   
 $c(\text{An}) = 1,52 \cdot 10^{-6}$  моль/л; ТСУЭ

$\nu$ , мВ/с	$\bar{I}(c \cdot \nu)$		$\bar{I}(c \cdot \nu^{1/2})$	
	$\bar{E}_2 = 0,52$ , В	$\bar{E}_4 = 0,41$ , В	$\bar{E}_2 = 0,52$ , В	$\bar{E}_4 = 0,41$ , В
100	0,2500	0,2171	0,0791	0,0687
150	0,3640	0,3640	0,1410	0,1410
200	0,5066	0,4375	0,2266	0,1957

Учитывая то, что анодные пики при  $E_3 = 0,80$  В повторной регистрации незначительно уменьшается по величине и не имеет пары на катодной ветви можно считать, что он характеризует необратимый электрохимический процесс.

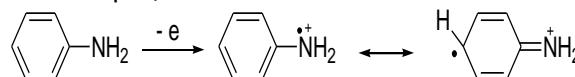


Таблица 4

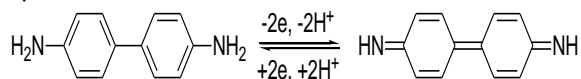
Зависимость  $\bar{I}/c$  от  $c(\text{An})$  для анодного при  $E_2 = 0,52$  В и катодного при  $E_4 = 0,41$  В пиков на ТСУЭ при  $\nu_{\text{разв}} = 150$  мВ/с

$c(\text{An}) \cdot 10^7$ , М	$\bar{I}_2 \cdot 10^6$ , А	$\bar{I}_2/c$	$\bar{I}_4 \cdot 10^6$ , А	$\bar{I}_4/c$
4,4	0,042	0,0955	0,033	0,0750
6,6	0,050	0,0758	0,046	0,0697
9,8	0,058	0,0592	0,058	0,0592
12,0	0,075	0,0625	0,075	0,0625
15,2	0,083	0,0546	0,083	0,0546
20,5	0,083	0,0405	0,083	0,0405
25,7	0,083	0,0323	0,092	0,0358
36,2	0,083	0,0229	0,100	0,0276
46,4	0,075	0,0162	0,117	0,0252

Пики анодный  $E_2 = 0,37$  В и катодный  $E_5 = 0,30$  В можно отнести к одной окислительно-восстановительной паре, так как разность потенциалов находится в пределах 0,04 – 0,06 В, и при увеличении скорости развертки потенциала и независимо от концен-

трации анилина в растворе отношение  $I_2/I_5$  приближается к единице (вклад химического взаимодействия при малых скоростях проявляется, при больших нивелируется).

Можно предположить, что этой паре соответствует обратимый электрохимический процесс.



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьирование площади поверхности электрохимически модифицированного электрода в ЦВА анилина позволяет существенно изменить не только чувствительность его определения, но и количество и параметры пиков окисления-восстановления.

Подготовка воспроизводимой рабочей поверхности торцевого СУЭ менее трудоемка, однако наиболее чувствительное определение анилина на стержневом электрохимически модифицированном СУЭ методом цик-

лической вольтамперометрии возможно в интервале концентраций  $(2-85) \cdot 10^{-7}$  моль/л при скорости линейной развертки потенциала 200 мВ/с.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смольский, Г.М., Кумченко Т.А. // Журнал аналитической химии, 1997, Т. 52, № 1. – С. 98-101.
2. Малышева, А.Г. Методические указания по газохроматографическому определению анилина и о-толуидина в воде – Пермь: Госкомсанэпиднадзор России, 1996, МУК 4.1.648-96.
3. Анисимова Л. С., Акенеев Ю. А., Слипченко В. Ф., Шукина Т. И., Пикула Н. П., Цюрупа М. П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 2. С. 6-8.
4. Жин М. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 9. – С.1071-1076.
5. Невоструев В.А., Килина И.К., Булгакова О.Н., Иванов Ю.И. // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. № 1. С. 1-5.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ И РЕЙНЕКАТ-ИОНОМ

Т.В. Буланова

*Исследованы методом термического анализа на воздухе тетраизотиоцианатодиаминохроматы(III) комплексов кобальта(II) никеля(II) с диметилсульфоксидом (ДМСО). Установлены продукты разложения и окисления веществ методом РФА. Измерены размеры частиц биметаллических оксидных порошков.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание уделяется низкотемпературным методам получения оксидов в виде мелкодисперсных порошков. В этом плане представляет интерес изучение биметаллических координационных соединений, стехиометрия которых строго задает состав образующихся оксидов металлов.[1]

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом термического анализа были исследованы комплексы:

$[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMCO})_4][\text{Cr}(\text{NH})_3(\text{NCS})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где Me –  $\text{Co}^{2+}(\text{I}), \text{Ni}^{2+}(\text{II})$ .

Дериватограммы комплексных соединений I и II (рисунок 1), полученных в атмосфере воздуха, сняты на дериватографе SDT – Q 600, фирмы “Термоинструмент”, США. Скорость нагрева – 10 град/мин. Исследования проводили в диапазоне температур 25-900 °С.

ИК спектры твердого остатка при 100 °С регистрировали в области частот 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  на инфракрасном Фурье – спектрометре System-2000. Для продуктов разложения получены рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3М.