

*На правах рукописи*



**Карунина Оксана Владимировна**

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИБЕНЗОЛОВ  
НА ТВЁРДЫХ МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМЫХ *IN SITU*  
ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

02.00.02 – аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Скворцова Людмила Ивановна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Ковалёва Светлана Владимировна

доктор химических наук, доцент  
Короткова Елена Ивановна

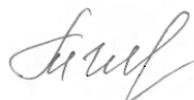
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт неорганической химии  
им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится "30" марта 2011 г. в 14.30 час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан "22" февраля 2011 г.

Учёный секретарь совета  
кандидат химических наук, доцент



Т. М. Гиндуллина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Изомеры диоксибензола (гидрохинон, пирокатехин, резорцин) находят применение в производстве красителей, синтетических гормонов, эфиров, в качестве проявляющих веществ в фотографии, антиоксидантов для пищевых продуктов, каучуков, полимеров и пр. В силу высокой антиоксидантной активности они привлекают особое внимание исследователей как перспективные вещества для получения биологически активных препаратов, лекарственных и косметических средств. Очевидно, что столь широкое использование диоксибензолов требует экспрессных и надёжных методов их определения. Контроль содержания диоксибензолов необходим на самых разных уровнях – от макроконцентраций до содержания их, например, в чистой воде на уровне  $0.1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ .

Большинство известных физико-химических методов определения изомеров диоксибензола (спектрофотометрические, колориметрические, хроматографические, капиллярный электрофорез) недостаточно селективны, трудоёмки или выполняются на сложных и дорогостоящих приборах. Некоторые из них требуют применения токсичных реагентов, например, предлагаемые варианты потенциометрического и амперометрического титрования, либо дополнительных приёмов разделения диоксибензолов методами экстракции или хроматографии. В противоположность им вольтамперометрический метод, благодаря высокой чувствительности, низкой себестоимости, возможности автоматизации процесса анализа в водных и неводных средах, является перспективным для экспрессного и надёжного определения диоксибензолов.

Селективное вольтамперометрическое определение диоксибензолов при совместном присутствии в растворах в литературе освещено недостаточно. Одна из причин этой проблемы связана с принадлежностью изомеров к одному классу органических соединений, для которых присущи однотипные химические и электрохимические реакции, вследствие чего потенциалы пиков их окисления-восстановления близки. Таким образом, разработка приёмов, направленных на

достижение достаточного разделения сигналов диоксибензолов для аналитической практики представляет как научный, так и практический интерес.

**Цель работы** – исследовать особенности электроокисления изомеров диоксибензола на ряде твёрдых индикаторных электродов и на этой основе разработать вольтамперометрическую методику их определения, как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие **задачи**:

– исследовать зависимость окислительно-восстановительных процессов в системах диоксибензола/бензохиноны от материала электрода и состояния его поверхности, выбрать наиболее пригодный электрод и способ его подготовки к измерениям;

– изучить влияние различных факторов (рН среды, состава фонового электролита и режима поляризации индикаторного электрода) на токи и потенциалы пиков окисления-восстановления диоксибензолов;

– разработать вольтамперометрическую методику определения диоксибензолов при совместном присутствии в бинарных растворах.

#### **Научная новизна.**

Впервые изучено электрохимическое поведение диоксибензолов на обновляемых механическим срезанием металлических электродах: никелевом – в щелочных, нейтральных и кислых фоновых растворах, на медном и серебряном электродах – в щелочных электролитах.

Вольтамперометрическим методом изучены процессы окисления-восстановления систем диоксибензола/бензохиноны на обновляемом механическим срезанием графито-эпоксидном электроде. Показано, что механический срез тонких слоёв *in situ* способствует образованию электроактивной поверхности электрода, на которой реакции окисления гидрохинона и пирокатехина в кислых, нейтральных и слабощелочных средах становятся обратимы.

Найдены оптимальные условия получения аналитических сигналов диоксибензолов (пиков окисления или восстановления) и определены условия электролиза, позволяющие осуществить их вольтамперометрическое определение на ме-

ханически обновляемом графито-эпоксидном электроде в бинарных смесях гидрохинон-пирокатехин, гидрохинон-резорцин и пирокатехин-резорцин.

Исследована зависимость потенциалов пастового и твёрдого графито-хингидронных электродов от состава и рН растворов при фиксированном значении времени после их обновления. Установлена линейная зависимость между потенциалами таких электродов и рН растворов в широком интервале рН 0.2 ÷ 13.9 с изломом при рН  $\cong$  7. Дано предположительное объяснение расширения области измерения рН такими электродами до 13.9.

#### **Практическая значимость.**

Разработана методика экспрессного вольтамперометрического определения изомеров диоксибензола на механически обновляемом *in situ* графито-эпоксидном электроде в фоновом электролите 0.1 М НСl в бинарных растворах с разным соотношением компонентов.

Предложена методика вольтамперометрического определения гидрохинона в модельных проявляющих фоторастворах.

Предложены способы изготовления пастового и твёрдого хингидронных электродов для потенциометрического измерения рН растворов в интервале от 0.2 до 13.9.

#### **Результаты и положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования электрохимического поведения изомеров диоксибензола на никелевом, медном и серебряном электродах, свидетельствующие о возможности их использования для определения диоксибензолов в индивидуальных растворах.

2. Результаты исследования влияния состояния поверхности графито-эпоксидного электрода, состава фонового раствора, рН и его буферной ёмкости на протекание реакций окисления-восстановления систем диоксибензола/бензохиноны, свидетельствующие о перспективности использования обновления *in situ* такого электрода срезом тонкого поверхностного слоя для получения электроактивной поверхности.

3. Методика вольтамперометрического определения изомеров диоксибензола в бинарных смесях с использованием обновляемых *in situ* графито-эпоксидных электродов и режимов поляризации, обеспечивающих минимизацию взаимного влияния анализируемых веществ.

4. Способ изготовления и результаты изучения зависимости потенциалов пастового и твёрдого графито-хингидронных электродов от pH фонового электролита.

#### **Апробация работы.**

Результаты работы доложены и обсуждены на научно-практических конференциях регионального, всероссийского и международного уровней: VIII и IX Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2007 и 2008 гг.); II Всероссийской конференции по наноматериалам (г. Новосибирск, 2007 г.); III Международном форуме «Актуальные проблемы современной науки» (г. Самара, 2007 г.); ежегодных научных конференциях ИХТТМ СО РАН.

#### **Публикации.**

По теме диссертационной работы опубликовано 10 работ, из них: 5 статей в «Журнале аналитической химии» и 1 статья в «Журнале прикладной химии», тезисы 4 докладов в сборниках научных трудов международных и российских конференций.

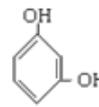
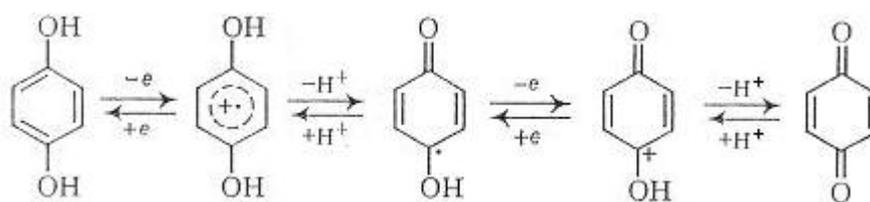
#### **Объём и структура работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 123 наименований. Текст диссертации изложен на 145 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 17 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.





Что касается резорцина (*мета*-диоксибензол), то процесс его окисления протекает деструктивно, возможно, даже с изменением скелета органического соединения. В этом случае сложная смесь продуктов окисления резорцина быстро полимеризуется, и он не образует *мета*-бензохинон. Поэтому в литературных источниках значение термодинамического потенциала для необратимой реакции окисления резорцина не приводится.

**Во второй главе** описаны аппаратура, конструкции и способы изготовления индикаторных электродов, методика проведения эксперимента, приготовления и анализа растворов.

Вольтамперометрические исследования проводили с использованием комплекса, разработанного в ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск). Он состоял из устройства для обновления индикаторного электрода с системой электродов, программируемого потенциостата IPC-Micro (или IPC-compact, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина, г. Москва) и управляющей ЭВМ. Часть экспериментов выполняли с помощью полярографа РА-2 (ЧСФР) с двухкоординатным самописцем. Использовали линейную развёртку потенциала в интервале  $v = 0.002 \div 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ . Применяли трёхэлектродную электрохимическую ячейку объемом  $25 \text{ см}^3$ . Рабочим электродом служил графито-эпоксидный стержень диаметром 2 мм или металлическая проволока диаметром 0.5 мм, заключённые в изолирующую оболочку из отверждённой эпоксидной смолы. Электрод сравнения – насыщенный каломельный, вспомогательный – графитовый стержень. Регенерацию поверхности индикаторных электродов осуществляли *in situ* механическим срезанием поверхностных слоёв толщиной 0.5 мкм в анализируемом растворе перед проведением каждого измерения с помощью специального гексанитового резца. Этот метод позволяет

получить воспроизводимую по площади поверхность электрода перед каждым измерением с точностью 1 – 3 % [1].

**В третьей главе** обсуждаются результаты исследований электрохимического поведения диоксибензолов на ряде металлических и графито-эпоксидном электродах. Аналитическими сигналами (АС) служат пики анодного окисления диоксибензолов и катодного восстановления бензохинонов.

Важным фактором при разработке вольтамперометрических методик определения веществ является возможность улучшения воспроизводимости не только площади поверхности электрода от измерения к измерению, но и его «активности» по отношению к электрохимической реакции анализируемого вещества, что обеспечивает стабильность кинетики процесса в серии измерений. При этом если создаются условия, способствующие протеканию обратимых реакций, повышается чувствительность и снижается возможность влияния на аналитический сигнал некоторых мешающих факторов и в частности – поверхностно-активных примесей. В качестве критериев обратимости используют разность потенциалов ( $\Delta E_p$ ) анодных и катодных пиков и соотношение токов ( $I_a / I_k$ ) на циклической вольтамперной кривой исследуемого соединения. Чем ближе величина  $\Delta E_p$  к  $0.057/n$  (В, при  $25^0$  С), где  $n$  – количество участвующих в реакции электронов, а  $I_a / I_k$  к единице, тем ближе процесс к обратимому состоянию [2].

Согласно литературным данным, приведённым выше (ур. реакц. 1, 2), термодинамические потенциалы для обратимых реакций окисления гидрохинона и пирокатехина достаточно близки, чтобы получить на вольтамперных кривых отдельные сигналы окисления этих двух изомеров. Что касается металлических электродов, то литературные источники свидетельствуют о необратимости процессов окисления диоксибензолов на них. Следовательно, имеется возможность воздействия на потенциал их окисления побочных процессов, например, каталитических. Мы полагали, что разделение пиков на вольтамперных кривых диоксибензолов вполне осуществимо на металлических электродах. Соответственно, выбор таких электродов основывался на их известных свойствах, а именно способности пассивирующих плёнок, образующихся на поверхности никелевого, медно-

го и серебряного электродов, катализировать реакции окисления органических соединений.

Закономерности электрохимического окисления-восстановления в системах диоксибензолы/бензохиноны на никелевом электроде (рис. 1) исследовали в растворах KOH (а), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б) и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в), а на серебряном (рис. 2а) и медном (рис. 2б) электродах – в растворах KOH.

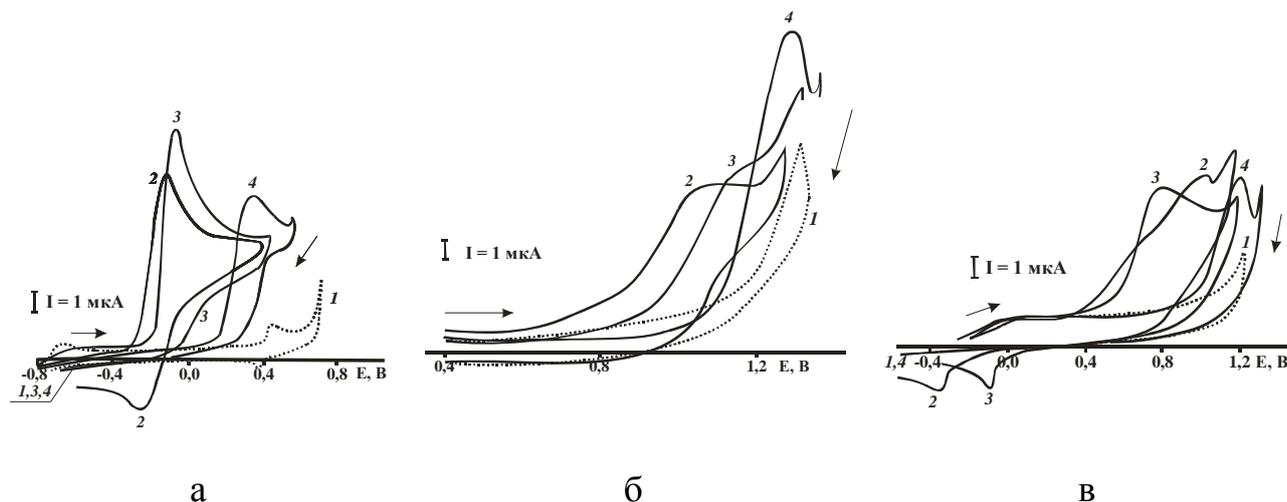


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые диоксибензолов на механически обновляемом никелевом электроде в 0.05 М KOH (а); 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б); 0.10 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в): 1 – фоновая кривая; 2 – гидрохинон; 3 – пирокатехин; 4 – резорцин ( $c_0 = 7 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\nu = 0.1$  В·с<sup>-1</sup>).

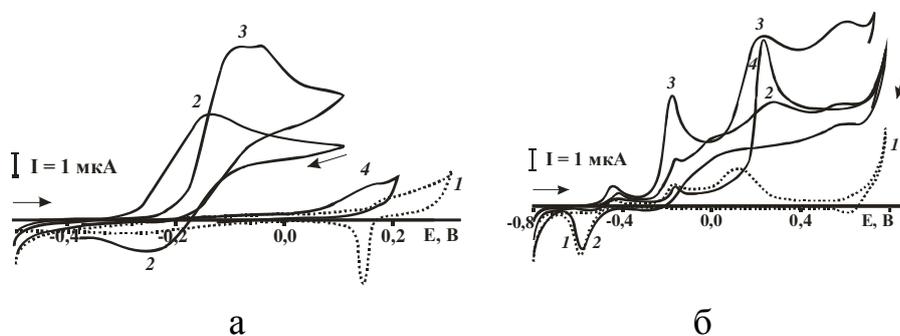


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые диоксибензолов в 0.1 М KOH на механически обновляемом серебряном (а) и медном (б) электродах: 1 – фоновая кривая; 2 – гидрохинон; 3 – пирокатехин; 4 – резорцин ( $c_0 = 7 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\nu = 0.05$  В·с<sup>-1</sup>).

Из циклических вольтамперных кривых диоксибензолов (рис. 1, 2) видно, что процессы их окисления на этих электродах в упомянутых фоновых растворах необратимы. Так, катодные пики восстановления продуктов окисления изомеров диоксибензола были получены на никелевом электроде только для гидрохинона (пик *n*-бензохинона,  $\Delta E_{\text{п}} = 0.16$  В) в щелочной среде, а также пирокатехина (пик *o*-бензохинона,  $\Delta E_{\text{п}} = 0.9$  В) и гидрохинона ( $\Delta E_{\text{п}} = 1.42$  В) в нейтральном фоновом растворе, на серебряном электроде – для гидрохинона ( $\Delta E_{\text{п}} = 0.1$  В). Каталитиче-

ский эффект, проявляющийся в увеличении тока пика окисления диоксибензолов, наблюдали на никелевом электроде для пика пирокатехина в щелочной среде (незначительное увеличение тока пика, рис. 1а) и резорцина – в кислой среде (рис. 1б). На серебряном электроде в щелочном растворе аналогичный эффект зафиксировали для пика окисления пирокатехина (рис. 2а). На медном электроде наблюдали плохо выраженные анодные пики диоксибензолов (рис. 2б).

Таким образом, исследования электроокисления диоксибензолов на металлических электродах показали, что перспективным материалом электрода для определения диоксибензолов в щелочной среде, а также для гидрохинона и пирокатехина в нейтральной и кислой средах может служить никель. Для этих изомеров в указанных фоновых электролитах были получены выходящие из нуля прямолинейные зависимости токов пиков от их концентраций в интервале  $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Полученные данные могут быть использованы для количественного вольтамперометрического определения каждого из изомеров в индивидуальных растворах. Однако улучшить разделение пиков гидрохинона и пирокатехина на их вольтамперных кривых окисления только путём обновления поверхности никелевого электрода не удалось.

Известно, что, по сравнению с металлическими электродами, графитовые материалы имеют ряд преимуществ (высокая химическая и электрохимическая устойчивость, сравнительно высокое перенапряжение выделения водорода и кислорода, широкая рабочая область потенциалов, простота механического обновления поверхности электродов). Так, для дальнейшего исследования электрохимического поведения диоксибензолов был выбран графито-эпоксидный электрод.

Особое внимание уделяли исследованию влияния состояния поверхности графито-эпоксидного электрода на ред-окс процессы систем диоксибензолы/бензохиноны. Без обновления поверхности (далее – на пассивном электроде) эти процессы протекали необратимо. Например, для пары гидрохинон/*n*-бензохинон об этом свидетельствовала величина  $\Delta E_p = 0.066$  В ( $\nu = 0.002$  В·с<sup>-1</sup>), а также смещение потенциала анодного пика в анодную область, а катодного пика –

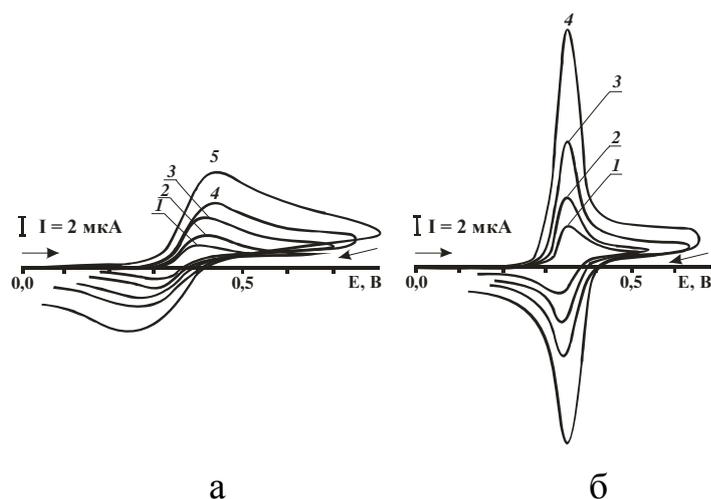


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> гидрохинона в 0.1 М НСl на графито-эпоксидном электроде в пассивном (а) и активированном (б) состояниях;  $\nu$ , В·с<sup>-1</sup>: 0.002 (1); 0.005 (2); 0.01 (3); 0.02 (4), 0.05 (5).

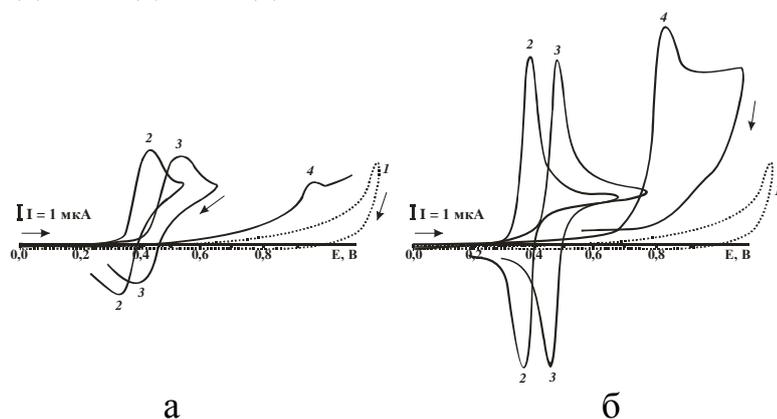


Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые диоксибензолов на пассивном (а) и активированном (б) графито-эпоксидном электроде в 0.1 М НСl: 1 – фоновая кривая; 2 – гидрохинон; 3 – пирокатехин; 4 – резорцин ( $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\nu = 0.01$  В·с<sup>-1</sup>).

растворе уже через несколько минут становились заметными изменения величин токов и потенциалов пиков гидрохинона, связанные с пассивацией электрода. При выдержке электрода на воздухе скорость пассивации увеличивалась.

Как видно из рис. 4а на пассивном электроде процессы окисления-восстановления всех трёх изомеров диоксибензола необратимы. Для систем гидрохинон/*n*-бензохинон и пирокатехин/*o*-бензохинон величина  $\Delta E_p$  при  $\nu = 0.01$  В·с<sup>-1</sup> составляла 0.120 – 0.125 В, что намного больше термодинамической величины  $\Delta E_p = 0.028$  В для 2-х электронной реакции. Аналитические сигналы диокси-

в катодную и таким образом – увеличение  $\Delta E_p$  до 0.170 В с ростом скорости развёртки потенциала до 0.05 В·с<sup>-1</sup> (рис. 3а). При постоянной скорости развёртки потенциала максимумы анодного и катодного пиков на пассивном электроде значительно меньше, чем измеренные сразу после среза (далее – на «активированном» электроде) (сравните рис. 3а и 3б). Потенциалы обоих пиков, измеренные на активированном электроде, очень слабо зависели от скорости развёртки. Вследствие этого величина  $\Delta E_p$  оставалась примерно постоянной и близкой к термодинамической величине  $\Delta E_p = 0.028$  В. При выдержке электрода после обновления в

бензолов на пассивном электроде характеризовались более низкой чувствительностью, а также плохой воспроизводимостью токов пиков ( $s_r \geq 0.05$ ) по сравнению с данными, полученными на активированном электроде (рис. 4б). При обновлении графито-эпоксидного электрода чувствительность АС диоксибензолов значительно повышалась (рис. 4б), одновременно достигалась достаточно высокая воспроизводимость (табл. 1).

Таблица 1.

Потенциалы и токи пиков диоксибензолов на механически активированном графито-эпоксидном электроде в 0.1 М НСl ( $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $v = 0.01$  В·с<sup>-1</sup>,  $n = 10$ ,  $P = 0.95$ )

Аналитический сигнал	Потенциалы пиков, В	$\Delta E_p$ , В	Токи пиков, мкА		$\frac{I_a}{I_k}$
	$E_a$ , В		$(\bar{I}_a \pm \delta)$	$s_r$	
			$(\bar{I}_k \pm \delta)$		
гидрохинон	0.386	0.028	$(12.2 \pm 0.2)$	0.019	1.09
<i>n</i> -бензохинон	0.358		$(11.2 \pm 0.1)$	0.017	
пирокатехин	0.482	0.028	$(12.0 \pm 0.2)$	0.022	1.09
<i>o</i> -бензохинон	0.454		$(11.0 \pm 0.1)$	0.018	
резорцин	0.825	-	$(14.2 \pm 0.2)$	0.016	-

Из рис. 4 и табл. 1 также видно, что легче всего окислению подвергался гидрохинон, затем пирокатехин и резорцин, что согласуется с литературными данными. На вольтамперной кривой окисления резорцина, в отличие от гидрохинона и пирокатехина, отсутствовал пик восстановления *мета*-бензохинона, что также не противоречит литературным данным. Активация поверхности электрода в наибольшей степени оказывала влияние на анодный пик резорцина, который в повторных циклах поляризации на пассивном электроде практически исчезал. По-видимому, это происходило по причине деструктивного характера процесса его окисления и сильной адсорбции сложной смеси продуктов его окисления.

Поскольку в реакциях окисления-восстановления диоксибензолов/бензохинонов участвуют не только упомянутые молекулы, но и ионы водорода, представляло интерес выяснить условия, при которых влияние последних на электродный потенциал будет сведено к минимуму. Было установлено, чтобы минимизировать влияние последнего фактора, необходимо либо использовать в качестве фона кислоту с концентрацией намного большей, чем концентрация гидрохинона или пирокатехина, либо если требовалось провести исследования при заданном значении рН, то буферный раствор с достаточной буферной ёмкостью  $\beta \geq 0.03$ . В связи с этим мы исследовали вопрос о том, как зависят закономерности окисления-восстановления в системе гидрохинон/*n*-бензохинон от буферной ёмкости или кислотности фоновых растворов.

Зависимость показателя степени обратимости ( $\Delta E_{\text{п}}$ ) систем гидрохинон/*n*-бензохинон и пирокатехин/*o*-бензохинон от рН на активированном и пассивном электродах изучили в растворах различного состава. Установлено, что электродные реакции исследуемых систем на активированном электроде обратимы во всей изученной области рН 0.1 ÷ 7.5 (рис. 5 «1×» и «1о»). Исключение составили измерения в буферных растворах Бриттона-Робинсона (рис. 5 «1●»), где наблюдалось некоторое увеличение  $\Delta E_{\text{п}}$ , что можно объяснить недостаточной буферной ёмкостью исследуемого раствора. На пассивном электроде электрохимические реакции диоксибензолов были необратимы во всей исследованной области рН (рис. 5 «2×» и «2●»).

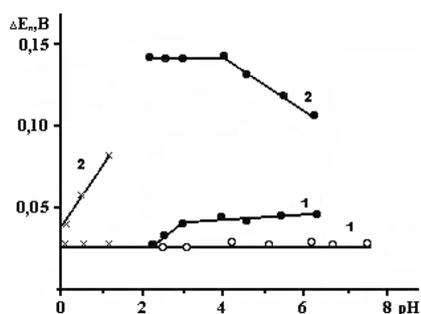


Рис. 5. Зависимость  $\Delta E_{\text{п}}$  систем гидрохинон/*n*-бензохинон и пирокатехин/*o*-бензохинон от рН в 0.1–1.0 М НСl («1×» и «2×»), универсальных буферных растворах Бриттона-Робинсона (0.04 М:  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ; «1●» и «2●») и МакИлвейна (0.1 М лимонная кислота + 0.2 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; «1о») на графито-эпоксидном электроде в активированном (1) и пассивном (2) состояниях ( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $v = 0.01$  В·с<sup>-1</sup>).

Установлено, что токи пиков окисления и восстановления изомеров диоксибензола на активированном электроде были пропорциональны корню квадратному из скорости развёртки потенциала в интервале  $v$  от 0.002 до 0.020 В·с<sup>-1</sup>. Ли-

нейность этой зависимости указывала на то, что ток в максимуме определялся в основном предельной скоростью диффузии диоксибензолов к поверхности электрода из объёма раствора или диффузией продуктов окисления (бензохинонов) с поверхности электрода вглубь раствора. Это подтвердилось также близостью экспериментальных значений токов пиков величинам, рассчитанным по уравнению Шевчика-Рендлса.

По сравнению с металлическими электродами на графито-эпоксидном электроде расширился диапазон линейности градуировочных графиков, и снизились пределы обнаружения диоксибензолов/бензохинонов (табл. 2). При концентрациях диоксибензолов в растворе более  $10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> пропорциональной зависимости  $I_{\text{п}} = f(c)$  не наблюдалось, что, по-видимому, отражает влияние адсорбции участников электродной реакции.

Таблица 2.

Коэффициенты уравнений регрессии для зависимости  $I_{\text{п}} = f(c)$  диоксибензолов на графито-эпоксидном электроде в растворе 0.1 М НСl ( $\nu = 0.01$  В·с<sup>-1</sup>).

Аналитический сигнал	Уравнение регрессии $Y = aX \pm b$			Диапазон линейности, моль·дм <sup>-3</sup>	Предел обнаружения*, моль·дм <sup>-3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	$R^2$		
гидрохинон	1.2036	0.1076	0.9998	$2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> -бензохинон	1.1020	0.0848	0.9992	$2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
пирокатехин	1.1904	-0.0133	0.9997	$2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
<i>o</i> -бензохинон	1.0897	-0.0424	0.9991	$2 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$
резорцин	1.3963	0.2493	0.9994	$4 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$

\* По критерию  $3\sigma$

Таким образом, графито-эпоксидный электрод после его обновления в растворе имеет высокую электрохимическую активность в отношении реакций окисления диоксибензолов. Такой электрод может быть использован для селективного определения их вольтамперометрическим методом при совместном присутствии.

**Четвёртая глава** посвящена разработке вольтамперометрической методике определения диоксибензолов на активированном графито-эпоксидном электроде в

индивидуальных растворах и при их совместном присутствии, а также определению гидрохинона в модельных проявляющих фоторастворах.

Определение гидрохинона и пирокатехина в индивидуальных растворах на фоне 0.1 М НСl ( $\nu = 0.01 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ) проводили по их катодным пикам восстановления *n*- и *o*-бензохинона соответственно, резорцин определяли по анодному пику его окисления. Достоверность результатов анализа проверена методом «введено-найденно». Полученные в этом случае данные свидетельствовали о том, что степень близости результата заданному значению не превышала 2%.

Циклические вольтамперные кривые трёх изомеров диоксибензола одинаковой концентрации при совместном присутствии на активированном электроде в 0.1 М НСl приведены на рис. 6а. На циклограмме видно, что порядок окисления изомеров и отрицательное влияние пассивации электрода на АС диоксибензолов

(рис. 6б) аналогичны таковым в индивидуальных растворах.

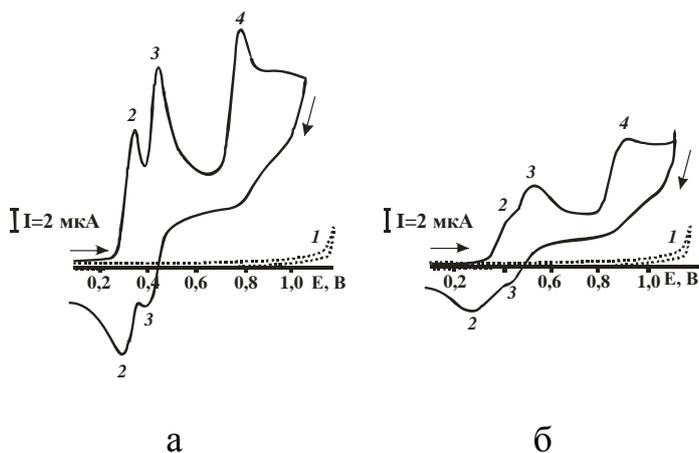


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые диоксибензолов в 0.1 М НСl на графито-эпоксидном электроде в активированном (а) и пассивном (б) состояниях: 1 – фоновая кривая; 2 – гидрохинон; 3 – пирокатехин; 4 – резорцин ( $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\nu = 0.01 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ).

В бинарных смесях гидрохинон-пирокатехин ввиду близости потенциалов их пиков (табл. 1) наблюдалось влияние процессов окисления-восстановления пирокатехина/*o*-бензохинона на токи пиков окисления гидрохинона и восстановления *n*-бензохинона. По этой причине селективное определение каждого из них в растворе

при совместном присутствии вольтамперометрическим методом является сложной задачей. Увеличить расстояние между пиками гидрохинона и пирокатехина подбором рН фоновых электролитов практически невозможно, поскольку, как было показано выше на активированном электроде, потенциалы пиков окисления-восстановления изучаемых изомеров изменялись пропорционально рН с одинаковым наклоном в интервале рН от 1.0 до 8.0 (рис. 7). В фоновом растворе борной

кислоты с  $\text{pH} > 8$  удалось достигнуть эффекта уменьшения токов пиков пирокатехина в результате комплексообразования с  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , однако его влияние на параметры пиков гидрохинона сохранилось.

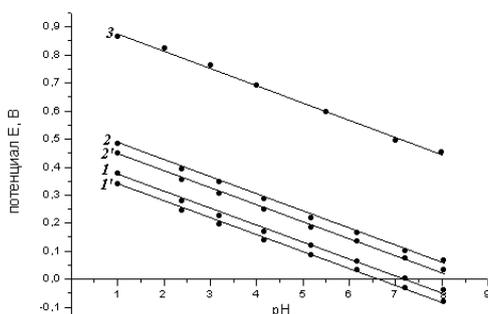


Рис. 7. Зависимость потенциалов анодных (1 – 3) и катодных (1', 2'), пиков гидрохинона (1, 1'), пирокатехина (2, 2') и резорцина (3) от pH буферных растворов ( $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>,  $\nu = 0.01$  В·с<sup>-1</sup>).

электроды производили при начальном потенциале ( $E_n$ ), располагающемся в минимуме между пиками окисления гидрохинона и пирокатехина на циклограмме бинарного раствора. Из стационарных поляризационных кривых окисления этих компонентов установили, что наиболее целесообразное значение потенциала накопления *n*-бензохинона является  $E_n = +0.43$  В.

После обновления электрод выдерживался при этом потенциале в течение 20 с для установления стационарного режима протекания тока, близкого к предельному значению для процесса окисления гидрохинона, и минимизации тока окисления пирокатехина. Затем производилась развёртка потенциала при скорости  $\nu = 0.01$  В·с<sup>-1</sup> в катодную сторону и регистрация пика восстановления *n*-бензохинона. Как видно из таблицы 3, результаты определения гидрохинона, полученные таким способом удовлетворительны. В случае определения пирокатехина эту же процедуру проводили от начального потенциала  $E_n = +0.7$  В, регистрируя только катодный пик *o*-бензохинона.

Таким образом, установлено, что селективное определение гидрохинона и пирокатехина возможно, если применяются специальные режимы поляризации графито-эпоксидного электрода в растворе 0.1 М НСl. Определение резорцина в присутствии гидрохинона или пирокатехина проводили с использованием анод-

Предварительные эксперименты показали, что при определении гидрохинона по анодному пику его окисления в присутствии пирокатехина изменение концентрации последнего вело к завышению результатов определения гидрохинона. Влияние пирокатехина на пик катодного восстановления *n*-бензохинона было меньше. Для его минимизации использовали следующий режим поляризации. Обновление

ного пика окисления, регистрируя его от начального потенциала  $E_H = +0.6$  В. Результаты также приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты вольтамперометрического определения диоксибензолов при совместном присутствии на активированном графито-эпоксидном электроде в 0.1 М НСl ( $P = 0.95$ ,  $n = 5$ )

Бинарная смесь	Введено, г·дм <sup>-3</sup>		Найдено, г·дм <sup>-3</sup>			
	$c_z$	$c_n$	$\bar{C}_z \pm \delta$	$s_r$	$\bar{C}_n \pm \delta$	$s_r$
гидрохинон-пирокатехин	0.426	0.404	$0.429 \pm 0.005$	0.011	$0.399 \pm 0.026$	0.036
	0.208	0.432	$0.204 \pm 0.007$	0.029	$0.431 \pm 0.017$	0.028
	$c_n$	$c_p$	$\bar{C}_n \pm \delta$	$s_r$	$\bar{C}_p \pm \delta$	$s_r$
пирокатехин-резорцин	0.352	0.396	$0.356 \pm 0.006$	0.014	$0.392 \pm 0.10$	0.021
	0.868	0.201	$0.860 \pm 0.007$	0.007	$0.194 \pm 0.004$	0.015
	$c_z$	$c_p$	$\bar{C}_z \pm \delta$	$s_r$	$\bar{C}_p \pm \delta$	$s_r$
гидрохинон-резорцин	0.401	0.400	$0.409 \pm 0.002$	0.004	$0.409 \pm 0.007$	0.014
	0.802	0.410	$0.806 \pm 0.017$	0.017	$0.413 \pm 0.006$	0.012

Методический подход, предложенный для определения диоксибензолов, опробован при изучении влияния компонентов, входящих в состав проявляющих фоторастворов, на потенциалы и токи пиков ред-окс пары гидрохинон/*n*-бензохинон на механически обновляемом графито-эпоксидном электроде.

Хорошо воспроизводимые аналитические сигналы гидрохинона регистрировали в 0.1 М фоновом растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> после нейтрализации щёлочи в аликвоте исходного проявляющего фотораствора. Разработана методика экспрессного определения содержания гидрохинона методом вольтамперометрии по катодному и анодному пикам. Достоверность результатов анализа проверена на модельных растворах проявителя методом «введено-найденно». Расхождения между введёнными и найденными концентрациями аналитов незначимы (табл. 4).

Таблица 4.

Оценка правильности результатов измерений концентраций ( $\bar{C}_2 \pm \delta$ ) гидрохинона на активированном графито-эпоксидном электроде в проявляющих фоторастворах ( $n = 5, P = 0.95$ ).

Заданная концентрация, г·дм <sup>-3</sup>	Найденная концентрация $\bar{C}_2 \pm \delta$ , г·дм <sup>-3</sup>		Степень близости результата заданному значению, %	
	По катодному пику	По анодному пику	По катодному пику	По анодному пику
5.0	5.03 ± 0.06	4.95 ± 0.05	100.6	99
7.0	7.01 ± 0.07	6.98 ± 0.07	100.1	99.7
9.0	8.93 ± 0.06	9.0 ± 0.1	99.2	100

**В пятой главе** представлены результаты исследования зависимости  $E - pH$  ред-окс пары гидрохинон/*n*-бензохинон. Поскольку в электродной реакции окисления гидрохинона участвуют ионы водорода, то представляло интерес исследовать характер зависимости  $E - pH$  окислительно-восстановительной пары гидрохинон/*n*-бензохинон, находящейся не в растворе, а включенной в состав индикаторного электрода. Такой способ является «объёмным» модифицированием электрода компонентами хингидрона – эквимольной смесью гидрохинона и *n*-бензохинона. Предполагалось, что электрод, изготовленный таким способом, может расширить границы области  $pH$ , доступной для измерения этого показателя хингидронным электродом.

Разработаны способы изготовления пастового и твёрдого хингидронных электродов из смеси графита, хингидрона и связующего (в первом случае вазелинового масла, во втором – эпоксидной смолы с отвердителем) для потенциометрического измерения  $pH$  растворов. Порошок графита служил инертным электродным материалом. Обновление поверхности пастового электрода производилось трением о фильтровальную бумагу на воздухе, а твёрдого электрода – механическим срезанием тонкого слоя непосредственно в растворе. После обновления поверхности электрода частицы хингидрона начинали растворяться с поверхности

и диффундировать в раствор. По мере поступления компонентов хингидрона в приэлектродный слой известная окислительно-восстановительная реакция  $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$  становилась преобладающей над другими (например, восстановление растворённого кислорода) и измеряемый потенциал электрода достигал значения, зависящего от pH раствора. Величина потенциала оставалась примерно постоянной до тех пор, пока скорость обогащения раствора вблизи электрода за счёт растворения хингидрона из поверхностного слоя была близка к скорости обеднения приэлектродного слоя за счёт диффузии хингидрона в объём раствора. В свою очередь диффузия растворённого вещества от поверхности электрода в объём раствора препятствовала длительному нахождению его молекул у поверхности электрода и получению в полном смысле обычного «насыщенного» хингидронного электрода. Повторное обновление поверхности электрода обеспечивало поступление в раствор новой порции компонентов хингидрона перед каждым следующим измерением, а также удаление продуктов реакции после предыдущих измерений. Результаты измерений pH такими электродами при  $pH < 8$  сравнивали с показателями обычного хингидронного электрода, а при  $pH > 8$  – стеклянного электрода.

Потенциалы разработанных нами электродов, измеренные при фиксированном значении времени  $t$  (в интервале  $10 \div 60$  с.) после их обновления ( $E_t$ ), линейно менялись в зависимости от pH раствора с изломом при  $pH \cong 7$  (рис. 8). Линейная зависимость  $E_t - pH$  для обоих обновляемых хингидронных электродов сохранялась вплоть до pH 13.9, что позволило использовать их для определения pH как в кислой, так и щелочной средах.

Известно, что главной причиной ограничения области измеряемых обычным хингидронным электродом значений pH до 8.0 является разложение хингидрона в щелочной среде, если его компоненты находятся в растворе в течение достаточно длительного времени. Высказано предположение, что возможность работы пастового и твёрдого графито-хингидронных электродов в щелочных растворах вплоть до pH 13.9 связаны с тем, что у поверхности электродов после их об-

новления всё время находятся только что растворившиеся молекулы компонентов хингидрона, которые не успевают разложиться.

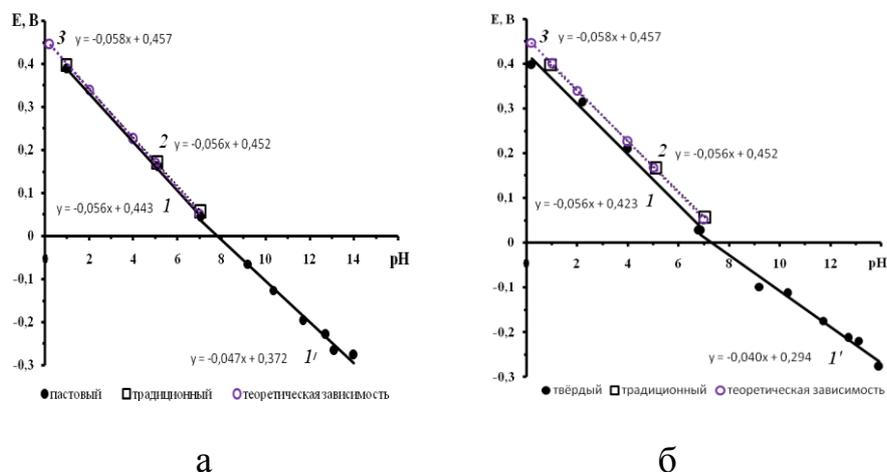


Рис. 8. Зависимость величины потенциала  $E_t$  от значения pH раствора для пастового (а, прямые 1, 1'), твёрдого (б, прямые 1, 1'), «традиционного» (2) хингидронных электродов и теоретически рассчитанные значения (3).

По сравнению с «традиционным» хингидронным электродом преимущества обновляемых пастового и твёрдого хингидронных электродов заключаются в расширении области определяемых значений pH. По сравнению со стеклянным – эти электроды более просты в эксплуатации, менее хрупки, при длительном использовании их показатели не изменяются и, в частности, твёрдый хингидронный электрод проще эксплуатировать в автоматическом режиме.

#### Цитируемая литература

[1] Клетеник Ю. Б., Полякин Л. Ю., Тарасова В. А., Певницкая М. В., Ситникова Л.Л. Электролиз на обновляемых твёрдых электродах. I. Обновляемый графитовый электрод // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. наук. – 1985. – № 5. – Вып. 2. – С. 63-67.

[2] Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, – 1983. – 328 с.

## Основные результаты и выводы

1. Исследована возможность использования каталитических свойств ряда металлов (Ni – на фоне KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cu и Ag – в растворах KOH) для ослабления взаимного влияния процессов окисления диоксибензолов. Показано, что, несмотря на обновление поверхности, процессы окисления диоксибензолов на упомянутых металлах необратимы, расширить промежуток между областями потенциалов их окисления не удалось. Найдены условия, при которых эти электроды можно использовать для определения диоксибензолов в индивидуальных растворах.

2. Показано, что механическое обновление графито-эпоксидного электрода срезом *in situ* тонкого поверхностного слоя приводит к образованию активной поверхности, на которой окислительно-восстановительные реакции гидрохинона и пирокатехина в кислой, нейтральной и слабощелочной средах протекают обратимо. На активированном графито-эпоксидном электроде получены чёткие и хорошо воспроизводимые аналитические сигналы диоксибензолов/бензохинонов как в индивидуальных растворах, так и при их совместном присутствии. На пассивном электроде эти пики теряют чёткость и воспроизводимость, а пик резорцина практически полностью исчезает в повторных циклах поляризации.

3. Разработан подход к селективному определению диоксибензолов при их совместном присутствии с использованием активированных механическим срезом графито-эпоксидных электродов, обеспечивающий минимизацию взаимного влияния анализируемых веществ путём выбора начального потенциала для получения катодных пиков при определении *o*- и *n*-бензохинонов и анодных пиков – для резорцина, а также использования обоснованных в работе оптимальных режимов поляризации.

4. Разработаны методики вольтамперометрического определения гидрохинона и пирокатехина, пирокатехина и резорцина, гидрохинона и резорцина в бинарных смесях, а также методика определения содержания гидрохинона в модельных проявляющих фоторастворах.

5. Разработан способ изготовления и показана возможность применения пастового и твёрдого хингидронных электродов из смеси графита, хингидрона и связующего (в первом случае вазелинового масла, во втором – эпоксидной смолы с отвердителем) для потенциометрического измерения рН растворов. Установлено, что потенциал, измеренный на таких электродах при фиксированном значении времени после их обновления, линейно меняется в интервале рН от 0.2 до 13.9, что позволяет использовать их для определения рН не только в кислой среде (как в случае традиционного хингидронного электрода), но и в щелочных растворах.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Карунина О. В., Скворцова Л. И., Кирюшов В. Н. Вольтамперометрическое определение пирокатехина на механически обновляемом электроде из графито-эпоксидного композита // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – № 2. – С. 199-202.

2. Скворцова Л. И., Кирюшов В. Н., Александрова Т. П., Карунина О. В. Вольтамперометрическое определение диоксибензолов на механически обновляемом электроде из графито-эпоксидного композита // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – № 3. – С. 284-290.

3. Кирюшов В. Н., Скворцова Л. И., Александрова Т. П., Карунина О. В. Влияние активации электрода из графито-эпоксидного композита и состава буферного раствора на обратимость электродной реакции гидрохинона // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – № 6. – С. 634-640.

4. Карунина О. В., Скворцова Л. И., Кирюшов В. Н. Электроокисление диоксибензолов на механически обновляемом никелевом электроде // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64. – № 1. – С. 57-62.

5. Скворцова Л. И., Карунина О. В., Бек Р. Ю. Исследование рН-функции механически обновляемого графито-хингидронного индикаторного электрода // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65. – № 8. – С. 873-879.

6. Карунина О. В., Скворцова Л. И. Вольтамперометрическое определение гидрохинона на механически обновляемом графито-эпоксидном электроде в проявляющих фоторастворах // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83. – Вып. 7. – С. 1114-1118.

**Тезисы докладов:**

7. Карунина О. В., Скворцова Л. И., Кирюшов В. Н. Графито-эпоксидный электрод из наноразмерного углеродного порошка в вольтамперометрии диоксибензолов // Сб. тезисов: II Всероссийская конференция по наноматериалам. – Новосибирск. – 2007. – С. 169.

8. Карунина О. В., Скворцова Л. И., Кирюшов В. Н. Селективное вольтамперометрическое определение гидрохинона, пирокатехина и резорцина // Сб. тезисов: VIII Всероссийская научно-практ. конф. студентов и аспирантов «Химия и хим. технология в XXI веке». – Томск. – 2007. – С. 213.

9. Карунина О. В., Скворцова Л. И. Вольтамперометрическое определение диоксибензолов на механически обновляемых никелевом и графито-эпоксидном электродах // Сб. трудов III Международного форума «Актуальные проблемы современной науки». – Самара. – 2007. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 128-133.

10. Карунина О. В. Вольтамперометрия диоксибензолов на механически обновляемых металлических электродах // Сб. тезисов IX Всероссийская научно-практ. конф. студентов и аспирантов «Химия и хим. технология в XXI веке». – Томск. – 2008. – С. 195.