

Санкт-Петербургский государственный университет  
Институт химии

Кафедра аналитической химии  
Направление подготовки Химия

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**“Аналитические возможности коммутационной кулонометрии на примере  
определения гидрохинона”**

Студент IV курса  
Шпаков Андрей Александрович  
Уровень/ступень образования:  
Бакалавр

Заведующий кафедрой:  
Профессор, д.х.н.  
Ермаков Сергей Сергеевич

Научный руководитель:  
Профессор, д.х.н.  
Ермаков Сергей Сергеевич

Санкт-Петербург  
2017 год

## Оглавление

Условные обозначения: .....	3
1. Введение.....	4
Цель данной работы.....	5
2. Электрохимия гидрохинона .....	6
2.1. Общие сведения .....	6
2.2. Методы определения гидрохинона.....	7
2.2.1. Методы ГХ-МС при анализе фенольных соединений в табачном дыме .....	7
2.2.2. Метод газовой хроматографии при анализе фенольных соединений в крови.....	8
2.2.3. Метод жидкостной хроматографии при анализе фенольных соединений .....	8
2.2.4. Флуориметрический метод анализа гидрохинона и его производных в воздухе 8	
2.2.5. Хемилюминесцентный метод анализа гидрохинона и его производных .....	9
2.2.6. Электрохимические методы анализа гидрохинона и его производных .....	9
2.3. Кинетика окисления-восстановления гидрохинона.....	11
3. Кулонометрия .....	14
3.1. Основные принципы метода кулонометрии.....	14
3.2. Метод прямой кулонометрии.....	16
3.3. Математический расчет количества электричества в кулонометрии .....	16
4. Коммутационная кулонометрия.....	20
4.1. Основной принцип коммутационных измерений.....	20
Заключение: .....	26
Поставленные задачи:.....	26
5. Экспериментальная часть.....	27
5.1. Растворы и реагенты.....	27
5.2. Приготовление растворов.....	27
5.3. Приборы и оборудование для проведения эксперимента .....	28
5.4. Ячейка для проведения кулонометрических измерений.....	28
5.5. Электрод сравнения.....	29
5.6. Условия проведения анализа .....	30
6. Результаты и их обсуждение .....	31
6.1. Прямая кулонометрия .....	31
6.2. Коммутационная кулонометрия .....	35
6.3. Разработанная электрохимическая ячейка .....	40
7. Выводы.....	51
8. Список литературы .....	52

### **Условные обозначения:**

ГХ – газовая хроматография

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ПО – предел обнаружения

ПДК – предельно допустимая концентрация

СКО – средне квадратичное отклонение

$\lambda$  – длина волны

## 1. Введение

Электрохимические методы анализа обладают высокой чувствительностью и селективностью, кроме того, аналитические методики на их основе легко поддаются миниатюризации и автоматизации. Упомянутые достоинства обуславливают широкое применение электрохимических методов в аналитической практике.

Среди электрохимических методов анализа наибольшее распространение имеет группа вольтамперометрических методов, основанных на изучении зависимости тока поляризации от напряжения. В частности, амперометрический анализ, в основе которого лежит измерение зависимости силы тока, возникающего в результате окислительно-восстановительной реакции, который зависит от концентрации аналита.

Повышение чувствительности и понижение предела обнаружения входят в число главных задач аналитической химии. Возможным путём их решения является разработка новых принципов измерения аналитического сигнала.

Совсем недавно был разработан новый подход к формированию аналитического сигнала, при котором и фарадеевский и емкостной токи зависят от концентрации аналита. На основании этого подхода был разработан новый высокочувствительный метод анализа – *коммутационная амперометрия*. Этот метод обладает большей чувствительностью и пределом обнаружения на 2-3 порядка ниже по сравнению с прямой амперометрией.

Расширить область применения принципа коммутационных измерений возможно за счёт применения в родственных амперометрии методах анализа. Таким методом является кулонометрический метод, имеющие тот же фактор возбуждения, что и в амперометрии – поляризующее напряжение, при котором протекает окислительно-восстановительная реакция. Отличие амперометрии и кулонометрии заключается в разных аналитических сигналах, в первом случае это предельный диффузионный ток, во втором – количество электричества электропревращенного вещества.

Единство фактора возбуждения кулонометрических и амперометрических методов делает возможным применение принципа коммутационных измерений в отношении кулонометрического анализа с целью повышения чувствительности метода.

Система гидрохинон/хинон является хорошо изученной окислительно-восстановительной системой, с точки зрения электрохимического поведения. Она может

выступать в качестве “модельной” системы, при проведении и изучении электрохимических измерений. Поэтому в качестве объекта исследования нами была выбран гидрохинон.

**Цель данной работы** - изучение аналитических возможностей коммутационной кулонометрии на примере количественного определения гидрохинона.

## 2. Электрохимия гидрохинона

### 2.1. Общие сведения

Электрохимическое поведение молекулы гидрохинона изучено наиболее подробно по сравнению с другими соединениями, относящимся к классу фенолов.

Окисление гидрохинона в хинон включает стадию переноса заряда, что дает нам возможность использовать электрохимические методы анализа для его качественного и количественного определения в исследуемой матрице.

Окислительно-восстановительная система хинон-гидрохинон может выступать в качестве переносчика электронов и протонов в сложных биохимических процессах, например, в процессе фотосинтеза и в дыхательной цепи митохондрий [1-4].

Электрохимические свойства хинонов играют ключевую роль в защите клеток от патогенных факторов, что связано с их антибактериальными [5,6], противогрибковыми [7,8] и антипаразитарными свойствами [9-10].

Примечательным является тот факт, что гидрохинон и его производные, благодаря своей уникальной структуре и химическим свойствам, активно используются при разработке противоопухолевых препаратов, что связано с проявлением ими высокой цитотоксичности в отношении раковых клеток и выраженной противоопухолевой активностью [11-13].

Гидрохинон и его функциональные производные также используют в пищевой промышленности, как пищевые добавки [14], при производстве косметики (кремов для ухода за кожей лица, красок для волос), где данные вещества играют роль антиоксидантов, ароматизаторов и восстанавливающих агентов [15].

Следует отметить, что при больших концентрациях гидрохинон является токсичным веществом и обладает канцерогенностью для живых организмов и окружающей среды, вследствие чего его содержание в промышленных и биологических объектах должно подвергаться постоянному мониторингу и строго контролироваться. Так, например, авторами статьи [16] было показано, что при концентрациях гидрохинона от 100 мкМ до 100 Мм в организме карпа отмечается массовая гибель лимфоцитов и наблюдаются функциональные нарушения в иммунной системе и других жизненно важных системах организма. В конечном итоге это может привести к гибели животных.

В литературе встречаются данные и о том, что повышенные концентрации гидрохинона и его производных способны вызывать головную боль, усталость, нарушать работоспособность почек и приводить к снижению функциональной активности печени в живом организме [16-17].

Другие исследования показали, что гидрохинон может вызывать нарушения в строении ДНК, что приводит к серьёзным последствиям, например, к мутациям, к нарушению процессов пролиферации и дифференцировки клеток, а также к их трансформации в опухолевые клетки. Все эти факторы способствуют развитию и формированию злокачественных образований [18-22].

Следует отметить, что гидрохинон является одним из наиболее распространенных и наиболее токсичных органических компонентов табачного дыма [23].

В США гидрохинон и его производные относятся к группе особых загрязняющих веществ “Агентством по охране окружающей среды США (EPA)” [24-25].

В статье [26] описаны предельно допустимые концентрации (ПДК) для соединений класса фенолов, содержащихся в живых организмах и экосистемах. Всемирной Организацией Здравоохранения “WHO” был установлен ПДК для всех соединений из класса фенолов в воде. Содержание гидрохинона в воде не должно превышать 1 мкг/л. Эти значения ПДК для всех соединений из класса фенолов согласованы со многими странами в мире, включая Россию (Stofen, 1973).

Таким образом, гидрохинон и его производные учувствует во многих биохимических процессах в организме, широко применяются в промышленности. Вследствие токсичности и широкого применения этих соединений, крайне важным является количественное определение и мониторинг гидрохинона и его производных в реальных объектах анализа. Поэтому, необходимо разрабатывать новые аналитические методы анализа, которые смогут позволить определять более низкие концентрации гидрохинона, и будут обладать высокой чувствительностью и селективностью.

## **2.2. Методы определения гидрохинона**

### ***2.2.1. Методы ГХ-МС при анализе фенольных соединений в табачном дыме***

В статье [27] с помощью комбинации методов газовой хроматографии (ГХ) и масс-спектрометрии (МС) был проведен анализ сигаретного дыма на содержание в нем гидрохинона и других фенолов. С помощью данного метода можно одновременно определить 24 индивидуальных компонента из фенольной группы по сравнению с методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектированием, пригодным только для 7 основных фенольных компонентов. Методом ГХ/МС помимо основных фенолов (фенол, пирокатехин, гидрохинон и крезолы), обычно обнаруживаемых в дыме сигарет, были обнаружены другие компоненты из этого же класса органических соединений, концентрация которых была очень мала и определена количественно. Использование детектирования с получением масс-спектров дает

дополнительные возможности идентификации и количественного определения соединений, что повышает возможности и селективность метода.

С помощью комбинации данных методов (ГХ и МС) были обнаружены и разделены *мета*- и *пара*-крезолы и другие гидроксibenзолы, что не удалось сделать методом ВЭЖХ. Все представленные методы дают очень точные результаты при анализе фенолов. Стандартное отклонение при анализе фенолов составляет около 4-5%. Предел обнаружения методом ВЭЖХ составляет 1.62 мкг/сиг, а методом ГХ/МС – 0.64 мкг/сиг.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что метод ГХ/МС позволяет проводить более детальный качественный и количественный анализ на содержание гидрохинона в сигаретном дыме по сравнению с методом ВЭЖХ с флуоресцентным детектированием.

#### ***2.2.2. Метод газовой хроматографии при анализе фенольных соединений в крови***

В статье [28] проводили анализ крови крыс и мышей методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием для количественного определения гидрохинона и его производных. Экстракцию проводили в органическом растворителе этилацетате. Предел обнаружения для гидрохинона в крови составил 0.5-30 мкг/мл крови. Представленная методика обеспечила хорошую чувствительность, простоту и экспрессность для одновременного определения различных фенольных соединений в крови животных.

#### ***2.2.3. Метод жидкостной хроматографии при анализе фенольных соединений***

В статье [29] с помощью метода обращенно-фазовой жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) были исследованы пробы речной воды на содержание в ней фенольных соединений. Анализ проводился с помощью УФ-детектирования при длине волны 232 нм. Экстракцию проводили в органическом растворителе (диэтиловый эфир) Предел обнаружения по данной методике составлял 0.05-0.5 нг/мл в 50 мл стандартной пробы воды. Предложенная методика определения фенолов также использовалась при количественном анализе вина на содержание в нем гидрохинона. Извлечение производных фенола из чистой воды по этой методике составило 81-94% с относительными стандартными отклонениями 2.5-5.0%.

#### ***2.2.4. Флуориметрический метод анализа гидрохинона и его производных в воздухе***

В работе [30] был предложен простой, экспрессный и чувствительный метод для одновременного определения гидрохинона, резорцина и фенола при анализе воздуха в закрытом помещении, предназначенном для курения. Для количественного анализа содержания этих веществ использовали метод синхронной флуоресценции с последующей



хеометрической обработкой данных (PLS). Спектры получали с помощью компьютерного спектрофлуориметра, снабженного ксеноновой лампой, служащей источником света. Измерения флуоресценции проводились в кварцевой ячейке. Спектральный диапазон был найден экспериментально из спектров возбуждения и эмиссии. Для гидрохинона он составил 295-325 нм. Использование флуориметра делает данный метод достаточно простым и дает возможность проведения рутинного анализа (экспрессность). Для экстракции аналитов из образцов воздуха, в качестве растворителя использовалась вода (наилучший сигнал флуоресценции). Также нет необходимости в предварительной обработке образца, отбирать пробы можно прямо на месте. Предел обнаружения гидрохинона в пробе воздуха, содержащего сигаретный дым, по данной методике составил  $1.74 \pm 0.26$  мг/м<sup>3</sup> воздуха, линейный диапазон – 0.02-0.2 мг/л, минимальный объем пробы составлял 10 мл и СКО по данной методике составляет 7%.

#### ***2.2.5. Хемилюминесцентный метод анализа гидрохинона и его производных***

В статье [31] для определения гидрохинона и пирокатехина был предложен метод хемилюминесценции (CL) с проточной инъекцией. В основе метода лежала реакция люминола -  $\text{KMnO}_4$  -  $\beta$ -циклодекстрина в щелочной среде. Для доставки растворов было использовано два перистальтических насоса. Потoki люминола,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\beta$ -циклодекстрина и аналита смешивались в проточной камере. Сигнал детектировался с помощью фотоумножителя. Также был использован флуоресцентный спектрофотометр.

Было показано, что наличие резорцина влияет на определение гидрохинона. Предложенный метод позволяет определять концентрации гидрохинона или пирокатехина по отдельности, а не при их совместном нахождении в исследуемом объекте. Предлагаемый метод является простым, экспрессным, удобным и чувствительным, имеет широкий линейный диапазон 1-20 нг/мл. Предел обнаружения для гидрохинона составляет 0.1 нг/мл. Стандартное отклонение составляет около 3%.

#### ***2.2.6. Электрохимические методы анализа гидрохинона и его производных***

Все вышеперечисленные аналитические методы требуют избыточного количества реагентов, являются трудоемкими и нуждаются в достаточно дорогом оборудовании. Этих недостатков лишены электрохимические методы анализа, которые не требуют дорогого оборудования, являются более чувствительными и селективными, что делает возможным одновременное определение аналитов без их предварительного разделения.

Однако, в электрохимических методах возникает проблема с окислительно-восстановительными свойствами пирокатехина и гидрохинона при использовании

немодифицированных электродов, их пики перекрываются, что препятствует их одновременному определению в исследуемом объекте [32].

Разработано множество модифицированных электродов для возможности одновременного определения гидрохинона и пирокатехина. Например, одноразовый электрод, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками и наночастицами золота, был разработан в качестве датчика для одновременного определения изомеров дигидроксибензола. Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии, используя данные модифицированные электроды все три изомера дигидроксибензола могут быть одновременно определены с большой точностью. Предел обнаружения для гидрохинона составляет  $3.9 \cdot 10^{-7}$  М [33].

В качестве примера модифицированных электродов можно привести: мезопористую платину [34]; мезопористый углерод [35]; углеродный печатный электрод [36] и еще ряд других композитных структур.

В работе [37] проводили одновременное определение гидрохинона и пирокатехина с помощью электроосажденных частиц Pt-MnO<sub>2</sub> на стеклянном углеродном электроде. Циклической вольтамперометрией были проанализированы образцы водопроводной воды на содержания гидрохинона и пирокатехина. При использовании данного электрод его чувствительность составляет  $0.385 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Таким образом, при количественном определении гидрохинона в исследуемых объектах, предпочтительны электрохимические методы анализа. Основные преимущества ЭХ методов: низкая стоимость, простота в аппаратном оснащении, не требуют предварительной подготовки пробы, экспрессные, обладают высокой чувствительностью и высокой селективностью, что позволяет определять очень низкие концентрации аналита.

Все аналитические методы анализа для количественного определения гидрохинона в исследуемых объектах и их основные характеристики представлены в **Таблице 1**.

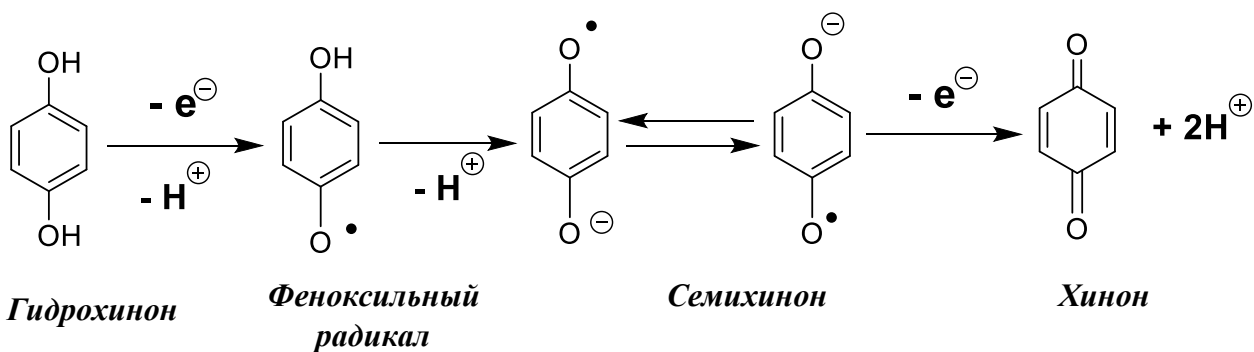
**Таблица 1. Аналитические методы и их основные характеристики при определении гидрохинона в исследуемых объектах**

Аналитический метод анализа	Детектор	Объект анализа	ПО	СКО, %	Источник
ГХ/МС	Масс-спектрометрический	Сигаретный дым	<b>0.64</b> мкг/сиг	4-5	[27]
ВЭЖХ	Флуоресцентный	Сигаретный дым	<b>1.62</b> мкг/сиг	5	[27]
ГХ	Пламенно-ионизационный	Кровь крыс	<b>0.5-30</b> мкг/мл крови	-	[28]
ЖХ	УФ-детектор (232 нм)	Речная вода	<b>0.05-0.5</b> нг/мл	2.5-5	[29]
Флуориметрический	Флуоресцентный	Воздух в комнате для курения	<b>1.74 ± 0.26</b> мг/м <sup>3</sup>	7	[30]
Хемилюминесценция с проточной инъекцией	Флуоресцентный	Модельные растворы	<b>0.1</b> нг/мл	3	[31]

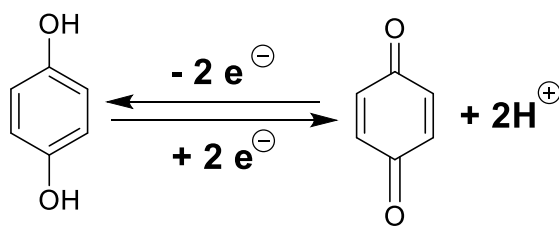
### 2.3. Кинетика окисления-восстановления гидрохинона

Для изучения механизма протекания окислительно-восстановительного процесса гидрохинона в хинон, и наоборот, было проведено много исследований в различных фоновых электролитах, различающихся по составу и кислотности среды. Например, в работах [38-39] рассматривали электрохимическое поведение гидрохинона в водной среде, другие работы [40-41] в средах органических растворителей.

Молекула гидрохинона является двухосновой кислотой  $\text{QH}_2$ . Реакция электроокисления гидрохинона в водном растворе протекает как двухступенчатый одноэлектронный перенос электронов [42-43]. Показано, что двухэлектронное окисление приводит к быстрому высвобождению двух протонов и образованию хинона, который может быть восстановлен при достаточных отрицательных потенциалах [42].



Система гидрохинон/хинон электрохимически обратимая окислительно-восстановительная система, потенциал которой зависит от активности ионов  $H^+$ . В присутствии избытка протонов реакция будет протекать следующим образом [42]:

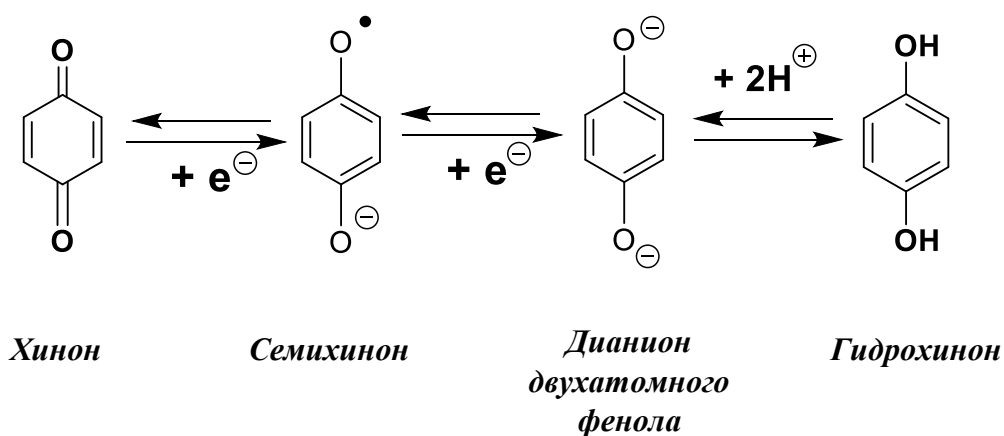


$$\varphi_{\text{х,гх}}^0 = 0.699 \text{ В}$$

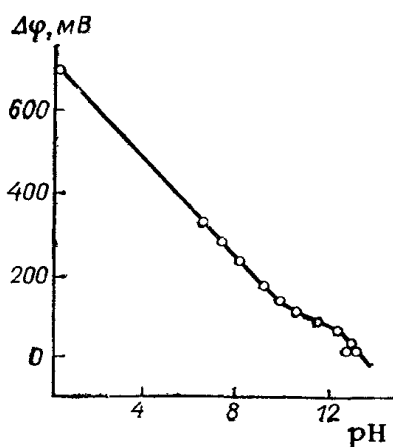
Стандартный окислительный потенциал гидрохинона  $\Delta\varphi^0$  при 25 °С равняется 0.700 В. Для других температур окислительный потенциал можно рассчитать, используя следующее уравнение:

$$\Delta\varphi^0 = 0.700 - 0.00074 (t - 25).$$

Восстановление хинона осуществляется в две стадии. На первой стадии в результате одноэлектронного восстановления образуется анион-радикал, который называют также семихиноном [43-46]. На второй стадии анион-радикал присоединяет еще один электрон с образованием дианиона двухатомного фенола. Именно вторая стадия является скоростьопределяющей стадией всего процесса [42,47].



Из курса физической химии [48] известно, что кривая зависимости должна состоять из трех линейных участков с угловыми коэффициентами  $-\frac{RT}{nF}$ ,  $-\frac{1}{2}\frac{RT}{nF}$  и 0. Но экспериментальная зависимость (**Рисунок 1**) не согласуется с теоретической. В области рН = 0 до 8 наблюдается хорошо выраженный первый линейный участок с угловым коэффициентом, совпадающий с теоретическим. В более щелочной области (рН = 9.8-12.3) прослеживается 2-й линейный участок, наклон которого меньше теоретического ( $-0.45\frac{RT}{nF}$ ). При рН >12.3 формируется 3-й участок, угловым коэффициентом которого равен  $-\frac{RT}{nF}$ , хотя он должен быть равен 0. Наблюдаемый вид экспериментальной кривой и ее отличие от теоретической кривой являются следствием необратимых превращений в системе хинон-гидрохинон в щелочных растворах. В кислых и нейтральных растворах система обратима.



**Рисунок 1. Экспериментальная зависимость окислительного потенциала  $\Delta\phi$  от рН для системы хинон - гидрохинон**

Гидрохинон в щелочной среде ведет себя, как слабая кислота, которая реагирует с ионами гидроксила, а также окисляется кислородом воздуха, поэтому нарушается эквимоллярность смеси. При этом необходимо исключить мешающее влияние, а именно, чтобы в растворе присутствовали окислители или восстановители.

На процесс обратимости системы гидрохинон/хинон сильно влияют способы активации электрода, а также материал электрода. Это было показано в работах [35,42,49-50]. На электрохимические параметры реакции – потенциал полуволны, угол наклона калибровочной зависимости могут влиять различные вещества, находящиеся в растворе, например, кислоты или основания [51-52].

Таким образом, окислительно-восстановительная система гидрохинон/хинон является хорошо изученной и может служить в качестве “модельной” системы, с помощью которой можно изучать различные механизмы и процессы, протекающие в электрохимической ячейке. Проверять новые модифицированные композитные электроды

и устанавливать их электрохимические характеристики. С помощью этой системы также можно исследовать и проверять новые принципы измерений в электрохимических методах анализа.

### 3. Кулонометрия

#### 3.1. Основные принципы метода кулонометрии

В основе кулонометрического метода анализа лежит процесс электролиза, при котором на поверхности электрода, опущенного в анализируемый раствор, под действием электрического тока происходит окисление или восстановление определяемого аналита. При этом электрическая энергия переходит в энергию окислительно-восстановительной реакции.

Аналитическим сигналом в кулонометрии является количество электричества, необходимое для количественного протекания электрохимической реакции с участием аналита. В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея [53]:

1. Количество (масса) вещества, восстановленного или окисленного в процессе электролиза, прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества;
2. Массы различных веществ, электропревращенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

В соответствии с законами Фарадея масса электропревращенного вещества ( $m$ ), связана с количеством электричества ( $Q$ ) и молярной массой вещества ( $M$ ) следующим выражением ( $I$ ):

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}, \quad (I)$$

где  $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$  - постоянная Фарадея;  $M$  - молярная масса вещества;  $z$  – число эквивалентности, равное числу электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции одного атома, молекулы или иона.

Определяющим параметром в кулонометрии является число Фарадея ( $F$ ), равное произведению заряда электрона  $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  на число Авагадро  $6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , который служит аналитическим стандартом, известного с большой точностью, что существенно увеличивает точность анализа.

Применение формулы (1) возможно только при условии, что электролиз протекает со 100%-ым выходом электропревращенного вещества по току, что возможно только в отсутствие побочных процессов (разложение воды, окисление или восстановление примесей, участие материала электрода в электрохимической реакции и др.). Выход по току ( $\eta$ ) представляет собой отношение количества вещества, электропревращенного на электроде, к рассчитанному теоретически по закону Фарадея [53]:

$$\eta = \frac{m \cdot n \cdot F}{i \cdot t \cdot M} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $i$  – ток, протекающий в цепи за время электролиза  $t$ .

Отличительной особенностью в методе кулонометрии по сравнению с другими методами анализа является то, что не требуется построение градуировочной зависимости. Таким образом, кулонометрия относится к ряду редких для аналитической химии “абсолютных” методов анализа.

В кулонометрических методах применяют трехэлектродные ячейки, в которых между рабочим и вспомогательным электродами течет большой ток, обычно равный величине предельного диффузионного тока, а между рабочим и электродом сравнения – маленький ток, который еще называют управляющим током [53]. Различают два основных вида кулонометрических определений:

- **прямую кулонометрию;**
- **косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование).**

**В прямой кулонометрии** электрохимическому превращению подвергается анализируемое вещество. В зависимости от применяемого фактора возбуждения прямая кулонометрия подразделяется на *потенциостатическую (при контролируемом потенциале)* и *гальваностатическую (при контролируемом токе)*. Фактор возбуждения в первом случае служит постоянное во времени значение потенциала, во втором – постоянный ток.

**В кулонометрическом титровании**, независимо от электрохимической активности определяемого вещества, в испытуемый раствор вводят электрохимически активный вспомогательный реагент, продукт электрохимического превращения которого (кулонометрический титрант) количественно взаимодействует с определяемым веществом.

### 3.2. Метод прямой кулонометрии

Метод основан на контроле и поддержании постоянного потенциала рабочего электрода и измерении силы тока во время электролиза. Правильный выбор рабочего потенциала обеспечивает 100%-ый выход по току. Обычно его выбирают в области предельного диффузионного тока определяемого вещества. Для задания потенциала рабочего электрода используют приборы - потенциостаты.

Также при выборе потенциала рабочего электрода необходимо учитывать возможность участия в электрохимических процессах растворителя (например, воды). Во избежание побочных реакций электрохимического разложения воды, потенциал определяемого иона регулирует с помощью рН-раствора или введением комплексобразующих добавок (используют реже).

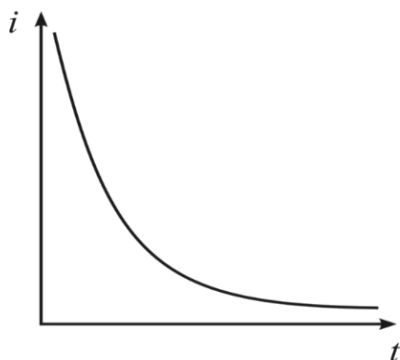
Кулонометрия при контролируемом потенциале обеспечивает возможность избирательного выбора условий для определения аналита, которое регламентируются величиной потенциала, при котором происходит окислительно-восстановительное превращение исследуемого аналита [53].

При определении фенольных соединений данный метод не очень распространен и практически не используется. Драшел и Халлум с помощью потенциостатической кулонометрии проводили количественное определение реакционноспособных групп хинона и гидрохинона, находящихся на поверхности частиц сажи и способных реагировать с эластомерами [54]. Давно известен метод прямого кулонометрического определения пикриновой кислоты [55].

### 3.3. Математический расчет количества электричества в кулонометрии

Прямая кулонометрия известна, как точный метод анализа, поскольку, как уже упоминалось, аналитическим стандартом в кулонометрии является постоянная Фарадея, которая вычислена с очень высокой точностью. Ток, протекающий через ячейку будет уменьшаться по экспоненциальному закону с уменьшением концентрации электроактивного вещества. Характер зависимости силы тока по времени электролиза (*Рисунок 2*) показывает, что полный электролиз возможен только через бесконечно большой интервал времени.





*Рисунок 2. Зависимость силы тока от времени электролиза в кулонометрическом методе анализе*

Полное количество электричества ( $Q_t$ ) можно рассчитать, проинтегрировав кривую зависимости силы тока от времени электролиза (3):

$$Q_t = \int_0^{\infty} i dt \quad (3)$$

Время, которое необходимо для проведения одного измерения в кулонометрии составляет от несколько десятков минут до часов. Поэтому, уменьшение времени анализа является актуальной задачей для кулонометрических измерений.

Для описания математической зависимости тока электролиза от времени, представим ток, как скорость электропревращения веществ (4) [53]:

$$i_t = n \cdot F \cdot S \cdot \frac{dN}{dt}, \quad (4)$$

где  $N$ -количество молей вещества в системе,  $S$  – площадь поверхности рабочего электрода.

Далее в результате математических преобразований получим выражение для тока [53]:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-kt} \quad (5)$$

$$k = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}, \quad (6)$$

где  $i_0$ - ток в начальный момент времени,  $k$  - кулонометрическая константа электрохимической ячейки,  $D$  - коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $S$  - площадь поверхности электрода ( $\text{см}^2$ );  $V$  - объем ячейки ( $\text{см}^3$ );  $\delta$  - толщина диффузионного слоя ( $\text{см}$ ).

Из уравнения (6) следует, что кулонометрическая константа является характеристикой электрохимической ячейки, которая зависит от перемешивания, площади электрода и объема раствора, но не зависит от концентрации. По уравнению (6) можно найти теоретическое значение кулонометрической константы.

Подставим кулонометрическую константу ( $k$ ) в уравнение для нахождения полного количества электричества ( $Q_t$ ) за все время электролиза  $t$  (7):

$$Q_t = \int_0^t i dt = \int_0^t i^0 \cdot e^{-Kt} dt = -\frac{i^0}{K} \cdot e^{-Kt} \Big|_0^t = -\frac{i^0}{K} \cdot e^{-Kt} + \frac{i^0}{K} =$$

$$= \frac{i^0}{K}(1 - e^{-Kt}) \quad (7)$$

где  $Q_t$  – количество электричества за время электролиза  $t$ ,  $k$  – кулонометрическая константа электрохимической ячейки.

Если мы знаем значение величину кулонометрической константы, то можно найти значение предельного тока  $i^0$ :

$$i^0 = \frac{Q_t K}{1 - e^{-Kt}} \quad (8)$$

Если принять время электролиза за бесконечность, то из уравнения (8) получим:

$$i^0 = Q_\infty \cdot K \quad (9)$$

Преобразуем уравнение (9) и получим следующее выражение:

$$Q_\infty = \frac{i^0}{K} \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет найти полное количество электричества за бесконечно большое время электролиза ( $Q_\infty$ ) при условии, что известна величина  $k$  [53].

Кривая зависимости тока от времени при электролизе является функцией экспоненты. Если ее перевести в координаты  $\ln(i) - t$ , то получится прямая линия, которая пересекает ось ординат в точке  $i_0$ . Тангенс угла наклона является величиной кулонометрической константы  $k$ .

Экспериментально кулонометрическую константу  $k$  можно найти, используя уравнение (11):

$$\ln\left(\frac{i_t}{i_0}\right) = -kt \quad (11)$$

где  $i_t$  - текущий ток в любой момент времени  $t$ ,  $i_0$  – предельный диффузионный ток.

Количество электричества, необходимое для полного электропревращения вещества  $Q_\infty$  может быть найдено по формуле (10). Основной проблемой, мешающей нахождению  $Q_\infty$ , является то, что  $i^0$ , совпадающее с величиной предельного диффузионного тока довольно сложно найти, поскольку в измеряемую величину всегда включен ток заряжения, который вносит существенную погрешность, особенно при низких концентрациях.

Еще один из математических способов уменьшения времени анализа – расчет полного количества электричества при бесконечно большом времени, не требующего полного протекания электролиза, был предложен Мейтсом [53,56-58].

Перевод функции экспоненты в координаты  $lg(i) - t$ , получим прямую линию, которая пересекает ось ординат в точке  $i_0$ . Тангенс угла наклона является величиной кулонометрической константы  $k$ . Количество электричества можно рассчитать, используя формулу (12):

$$Q = \frac{i_0}{2.303k} \quad (12)$$

Мейтс предложил рассчитывать полное количество электричества по формуле (13):

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)} - \text{формула Мейтса} \quad (13)$$

здесь  $Q_\infty$  - количество электричества, необходимое для полного электропревращения, а  $Q_1, Q_2, Q_3$  - количества электричества, за время электролиза  $t_1, t_2, t_3$ , если выполняется условие  $(t_2 - t_1) = (t_3 - t_2)$ .

Данный метод является довольно точным, погрешность обычно ниже 0.5%, (при условии, если  $Q_1 = 0.5Q_\infty$ ). В случае, если это условие не выполняется, то погрешность может быть существенно выше, так как в начальные времена электролиза измеренное количество электричества быстро изменяется. Погрешность может не превышать 0.2%, в том случае, когда  $Q_1 = 0.9Q_\infty$  [53,55]. Схему кулонометрического анализа методом Мейтса, можно представить следующим образом (Рисунок 3):

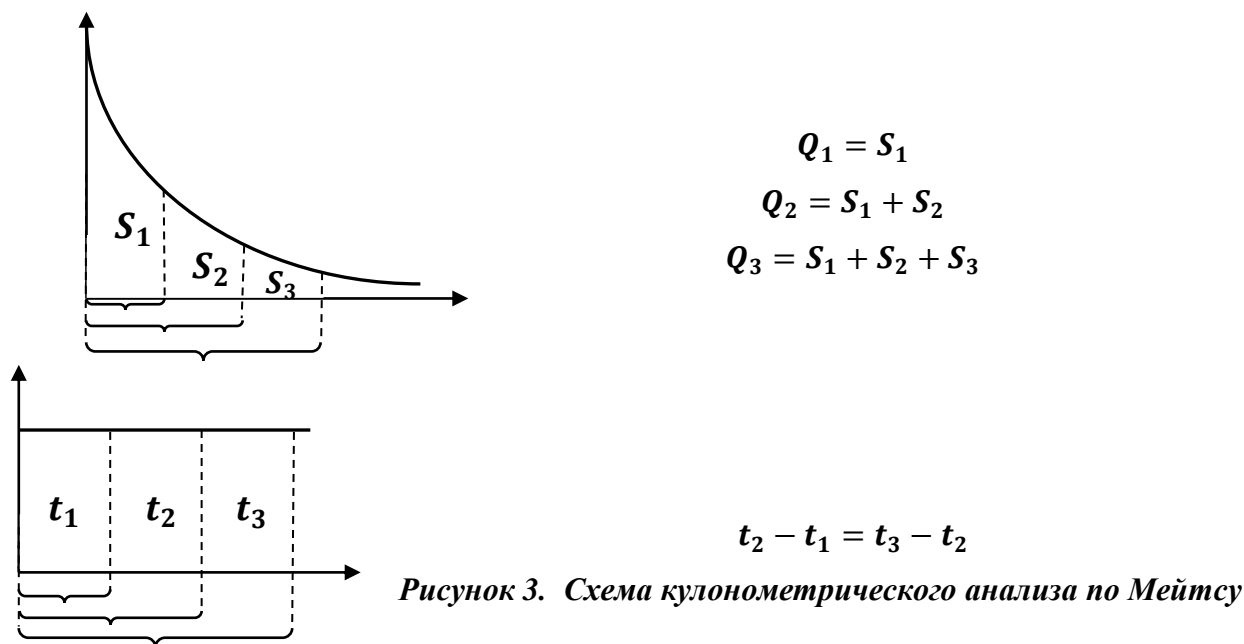


Рисунок 3. Схема кулонометрического анализа по Мейтсу

Стефенс [59] предложил для метода кулонометрии при контролируемом потенциале, рассчитывать полное количество электричества ( $Q_\infty$ ) по формуле (14):

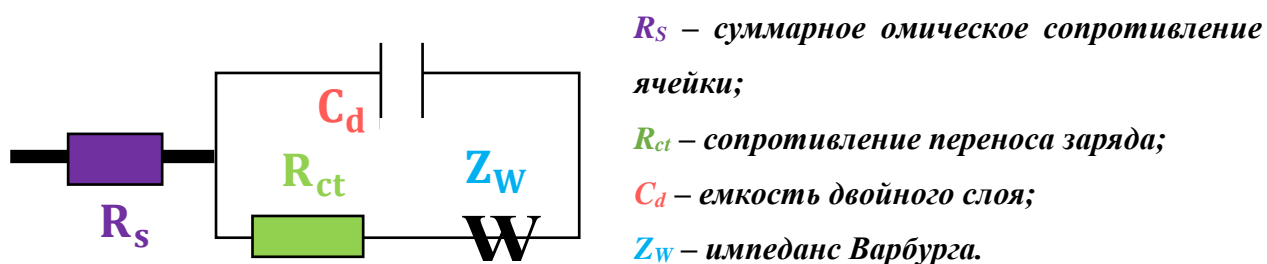
$$Q_\infty = Q_3 + \frac{(Q_2 - Q_3)^2}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)} \quad (14)$$

Это повысило точность вычисления полного количества электричества.

## 4. Коммутационная кулонометрия

### 4.1. Основной принцип коммутационных измерений

В группе вольтамперметрических методов анализа измеряемая суммарная величина электрического тока, вызванного протеканием электрохимической реакции, содержит в идеальном случае две составляющих: зависящую от концентрации – фарадеевскую, и ток заряжения двойного электрического слоя (ДЭС), который не зависит от концентрации депполяризатора. Все процессы, протекающие в электрохимической ячейке можно смоделировать, используя эквивалентную схему Рэндлса (*Рисунок 4*).



*Рисунок 4. Эквивалентная схема Рэндлса*

Для этой схемы ток, протекающий в цепи, можно представить следующей суммой:

$$I = i_F + i_{dl}, \quad (15)$$

где  $I$  – средний ток в цепи,  $i_F$  – фарадеевская составляющая тока,  $i_{dl}$  – емкостная составляющая тока.

В случае амперометрических измерений уравнение (15) примет следующий вид:

$$I = KC + i_{dl}, \quad (16)$$

где  $K$  – константа,  $C$  – концентрация депполяризатора.

Таким образом, величина емкостной составляющей тока определяет чувствительность в амперометрических методах анализа.

В работах [60-61] предложен новый подход к формированию аналитического, при котором и фарадеевский, и емкостной токи зависят от концентрации – коммутационные измерения. На основании этого подхода был разработан высокочувствительный метод – коммутационная амперометрия. В предлагаемом методе измерений поляризующее напряжение постоянно и находится в области предельного диффузионного тока. Ток возникает в результате периодического прерывания контура электрохимической цепи. Помеха в виде тока заряжения не порождается, а возникающий ток в основном содержит

информативную емкостную составляющую, пропорциональную концентрации определяемого иона, и незначительную фарадеевскую часть.

Для простоты дальнейшего рассмотрения сформулируем основные допущения:

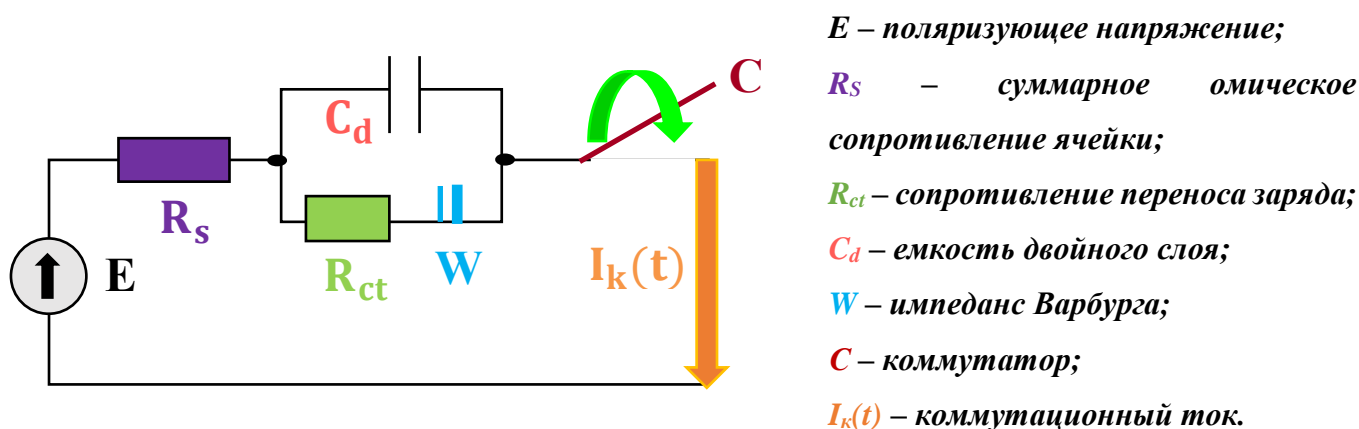
**1. Требования к прибору:**

- 1.1. *Переходное время потенциостата бесконечно мало.*
- 1.2. *Белый шум прибора равен нулю.*

**2. Условия измерений:**

- 2.1. *Измерение происходит в условиях стационарной диффузии, при интенсивной принудительной конвекции анализируемого раствора.*
- 2.2. *Поляризирующее напряжение  $E$  постоянно и находится в области потенциалов предельного тока.*
- 2.3. *Концентрация определяемого аналита мала.*

В эквивалентную схему Рэндлса, моделирующую все процессы, протекающие в электрохимической ячейке, введем коммутатор (переключатель), позволяющий замыкать и размыкать цепь на короткие (микро- и миллисекунды) интервалы времени (**Рисунок 5**).



**Рисунок 5. Эквивалентная схема Рэндлса с коммутатором**

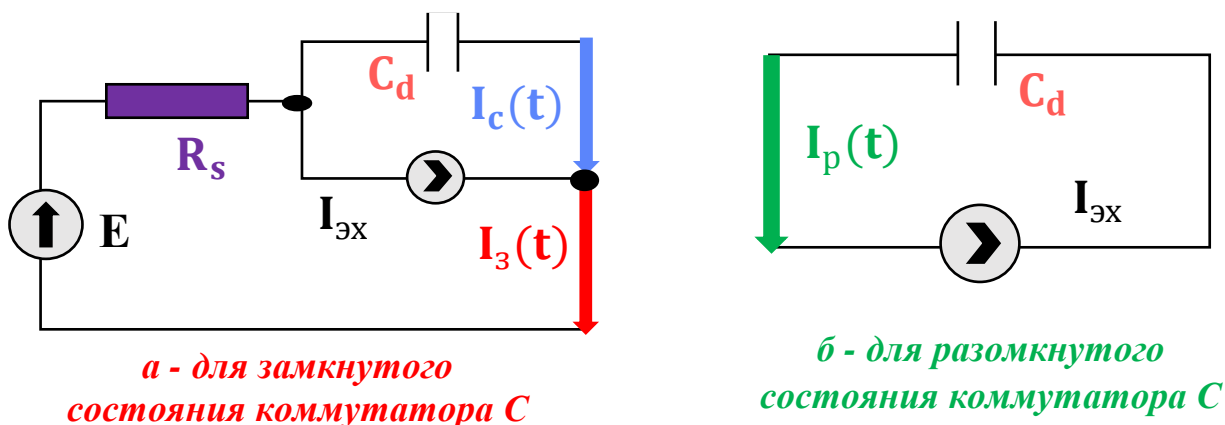
Согласно допущению **2.1.** диффузионный поток на рабочий электрод постоянен, что, согласно первому закону Фика, определяет постоянный ток электрохимической реакции. Поэтому в схеме (**Рисунок 5**) ветвь, содержащую последовательно соединенные сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  и импеданс Варбурга  $W$ , можно заменить на источник постоянного тока, значение которого будет определяться следующим образом:

$$I_{ex} = nFA \frac{D}{\delta} C_x^0, \quad (17)$$

где  $n$  - число электронов, участвующих в реакции,  $F$  - число Фарадея,  $A$  - эффективная площадь поверхности рабочего электрода,  $D$  - коэффициент диффузии,  $\delta$  -

толщина диффузионного слоя (слоя Нернста),  $C_x^0$  - объемная концентрация определяемого вещества.

Схема протекания тока при коммутационных измерениях примет следующий вид для замкнутого (*Рисунок 6.а*) и разомкнутого (*Рисунок 6.б*) состояний коммутатора:



*Рисунок 6. Схема протекания тока при коммутационных измерениях для замкнутого (а) и разомкнутого (б) состояний коммутатора*

Предположим, что коммутатор С замыкает цепь тока ячейки на время  $t_z$ , а на время  $t_p$  цепь размыкается, причем замыкание и размыкание повторяются периодически в течение всего эксперимента. После начала процесса коммутации в течение первых нескольких периодов происходит заряд емкости  $C_d$ , что вызывает появление импульсного тока заряда. При этом с каждым замыканием коммутатора происходит подзаряд емкости  $C_d$  током  $I_3(t)$ , который возникает во внешней по отношению к ячейке цепи и доступен для измерения (*Рисунок 6.а*). После размыкания коммутатора емкость  $C_d$  разряжается током электрохимической реакции. По истечении некоторого времени начальный переходный процесс затухает, и процесс заряда-разряда емкости повторяется периодически, т.е. наступает стационарное состояние, которое характеризуется периодическим повторением тока  $I_k(t)$ . Из условия стационарности процесса следует, что заряд, сообщаемый емкости двойного слоя  $C_d$  на этапе замыкания равен заряду, теряемому емкостью на поддержание электрохимической реакции на этапе размыкания:

$$Q_z = Q_p, \quad (18)$$

где  $Q_z$  - заряд, сообщаемый емкости двойного слоя на этапе замыкания;  $Q_p$  - заряд, теряемый на поддержание электрохимической реакции на этапе размыкания.

Так как заряд есть произведение среднего на некотором временном интервале тока на длительность этого интервала, то из уравнения (18) следует:

$$I_z t_z = I_p t_p, \quad (19)$$

где  $I_3$  - средний за время замыкания ток заряда емкости,  $t_3$  – длительность интервала замыкания,  $I_p$  – средний за время размыкания ток разряда емкости,  $t_p$  – длительность интервала размыкания.

Согласно первому закону Кирхгофа из *Рисунка 6.а.* следует:

$$I_3(t) = I_{\text{эx}} + I_C(t), \quad (20)$$

и тогда средний ток за время замыкания тока заряда емкости равен:

$$I_C = \frac{1}{t_3} \int_0^{t_3} I_3(t) dt - I_{\text{эx}} \quad (21)$$

или

$$I_C = I_{\text{комм}} - I_{\text{эx}}, \quad (22)$$

где  $I_{\text{комм}}$  - средний за время замыкания ток во внешней цепи.

Согласно допущению **2.3.**, концентрация деполяризатора мала. Поэтому и ток электрохимической реакции настолько мал, что за время разряда напряжение на емкости двойного слоя существенно не изменится, так что допущение **2.2.** остается в силе. При этом ток электрохимической реакции считаем постоянным и равным среднему току разряда:

$$I_p = I_{\text{эx}} \quad (23)$$

Подставим (22) и (23) в (19) и найдем коммутационный ток ( $I_{\text{комм}}$ ):

$$I_{\text{комм}} = I_{\text{эx}} \frac{t_3 + t_p}{t_3} = \frac{T_k}{t_3} I_{\text{эx}} \quad (24)$$

где  $T_k = t_3 + t_p$  - период коммутации.

Таким образом, ток  $I_{\text{комм}}$  является полезным сигналом, пропорциональным току электрохимической реакции.

### ➤ Общий случай

В этом случае остаточный ток будет связан со всеми процессами, протекающими на границе электрод-раствор. Выделим основные составляющие фонового тока в этом случае:

1. электрохимическая реакция, включая ток подзарядки ДЭС ( $I_{\text{эx}} + I_C$ );
2. ток разряда (ионизации) примесей ( $I_i$ ), который, как правило, связан с током разряда кислорода;
3. ток, связанный с процессами, происходящими на поверхности электрода ( $I_{\text{неид}}$ ), обуславливающие его «неидеальную» поляризуемость. К ним можно отнести следующие процессы:
  - электрохимическое растворение материала электрода;
  - образование оксидных пленок;
  - адсорбция компонентов растворителей (для воды – кислорода, водорода);

- электрохимическая неустойчивость растворителей (для воды – выделение кислорода в анодной области, выделение водорода в катодной области).

Таким образом, ток разряда ДЭС на стадии размыкания будет расходоваться не только на поддержание электрохимической реакции, но и на все сопутствующие процессы. Поэтому ток за период коммутации будет определяться соотношением:

$$I_{\text{комм}} = I_{\text{эx}} + I_{\text{неид}} + I_i, \quad (25)$$

а уравнение для коммутационного тока примет следующий вид:

$$I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} (I_{\text{эx}} + I_{\text{неид}} + I_i) \quad (26)$$

Из уравнения (26) следует, что на амперограммах, в случае неидеально поляризуемых электродов, всегда будет наблюдаться постоянное значение фоновых токов, вызванных разрядом (ионизацией) примесей и неидеальной поляризуемостью электрода.

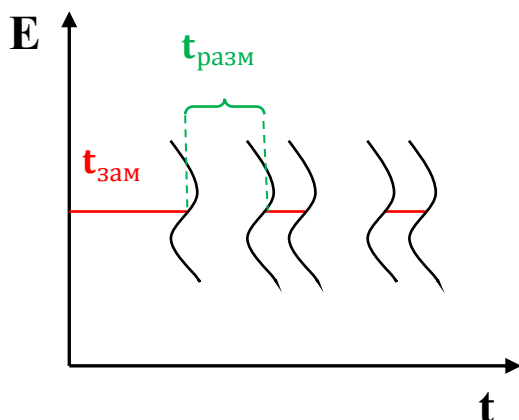
➤ **Случай идеально поляризуемого электрода**

В этом случае, например, для ртутного электрода, в достаточно широкой области потенциалов все сообщаемое количество электричества идет на зарядку ДЭС. Тогда уравнение для коммутационного тока примет следующий вид:

$$I_{\text{комм}} = \frac{T_k}{t_3} (I_{\text{эx}} + I_i) \quad (27)$$

Таким образом, величина фонового тока будет определяться током разряда примесей.

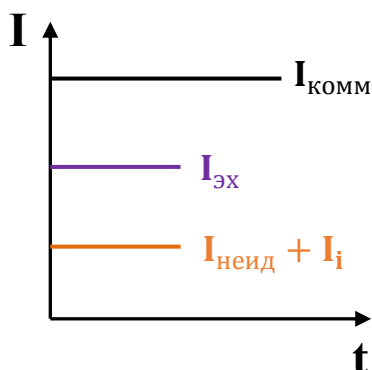
Фактор возбуждения в амперометрических и кулонометрических методах анализа одинаковый – это рабочий потенциал, при котором протекает окислительно-восстановительная реакция (*Рисунок 7*).



**Рисунок 7. Фактор возбуждения в коммутационной амперометрии**



Однако, аналитические сигналы в методах амперометрии и кулонометрии разные. Для амперометрии аналитическим сигналом служит предельный диффузионный ток, пропорциональный концентрации определяемого аналита (*Рисунок 8*).



*Рисунок 8. Структура аналитического сигнала в коммутационной амперометрии для общего случая*

В кулонометрическом методе анализа аналитическим сигналом является количество электричества, полученного в результате окислительно-восстановительной реакции.

Влияние переходного времени потенциостата в величину коммутационного тока при амперометрических измерениях существенно меньше, чем при кулонометрических измерениях. Это связано со временем анализа, в амперометрии оно составляет около 5 минут, а в кулонометрии от 15 до 30 мин. Поэтому для амперометрических измерений мы можем пренебречь переходным временем потенциостата, т.к. его вклад в коммутационный ток будет незначительным.

Важно оценить вклад переходного времени потенциостата при кулонометрических измерениях. Измеренное количество электричества с учетом вклада  $Q_{\text{перех}}$  будет иметь следующий вид:

$$Q_{\text{изм}} = i_0 \cdot \int_0^{\infty} idt - n \cdot i_t \int_0^{t_{\text{перех}}} idt \quad (28)$$

где  $t_{\text{перех}}$  - переходное время потенциостата,  $t_{\text{перех}} = 10$  мкс;  $n$  - количество коммутаций за все время анализа.

Среднее время кулонометрических измерений составляет 15 минут. Найдем количество коммутаций за среднее время анализа по уравнению (29):

$$n = t_3 + \frac{t_p}{t_{\text{анализа}}} = 2 \cdot 10^4 \quad (29)$$

Далее рассчитаем переходное время потенциостата по следующему выражению:

$$\sum_0^t t_{\text{перех}} = t_{\text{перех}} \cdot n = 0,2 \text{ с} \quad (30)$$

Переходное время потенциостата за все время кулонометрических измерениях не превышает 1 с. Таким образом, вклад  $Q_{\text{перех}}$  в величину полного количества электричества будет незначительным и мы можем пренебречь вкладом переходного времени потенциостата.

### **Заключение:**

Из всего вышесказанного следует, что коммутационный принцип измерений может быть использован при проведении кулонометрических измерений. Удобной и хорошо исследованной окислительно-восстановительной системой для апробации нового метода может служить система хинон-гидрохинон.

### **Поставленные задачи:**

Для выполнения цели работы необходимо было решить следующие **задачи**:

- ✓ Разработать электрохимическую ячейку, с целью уменьшения объема исследуемого раствора (до 1 мл), позволяющая проводить измерения в режиме коммутационных измерений.
- ✓ Найти аналитические характеристики методом коммутационной кулонометрии на примере определения гидрохинона.
- ✓ Изучить влияние тока неидеальной поляризуемости на аналитический сигнал в коммутационной кулонометрии.

## 5. Экспериментальная часть

### 5.1. Растворы и реагенты

В работе были использованы реактивы следующей квалификации:

- 1) Гидрохинон по ГОСТ Т 19627-74, (имп.) ч.;
- 2) натрий фосфорнокислый 2-замещ., 12-водный по ГОСТ 4172-76, х. ч.;
- 3) натрий фосфорнокислый однозамещенный., 2-водный по ГОСТ 245-75, ч.;
- 4) хлорид калия по ГОСТ 4234-77, х.ч.;
- 5) дистиллированная вода по ГОСТ 6907-72;
- 6) вода деионизованная не менее 16.6 МОм/см;
- 7) аргон в/ч по ТУ 2114-005-00204760-99.

### 5.2. Приготовление растворов

- *Приготовление фонового электролита – фосфатного буферного раствора с рН = 6.8 для определения гидрохинона.*

Для приготовления фосфатного буфера на аналитических весах взвесили навески, масса которых составляет: натрий фосфорнокислый 2-замещ., 12 водный ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) массой 3.57875 г и натрий фосфорнокислый однозамещенный., 2-водный ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) массой 1.71615 г. Далее количественно перевели взвешенные навески в мерную колбу объемом 500 мл и довели до метки деионизованной водой. Полученный раствор тщательно перемешали. С помощью рН-метра измерили рН в приготовленном буферном растворе, значение измеренного рН в приготовленном буферном растворе составляло 6.8.

- *Приготовление серии растворов гидрохинона с концентрациями  $10^{-2}$ - $10^{-6}$  моль/л.*

Для приготовления головного раствора гидрохинона с концентрацией  $10^{-2}$  М взвесили в виалу объемом 15 мл навеску гидрохинона массой 0.0110 г с помощью аналитических весов. В стакан объемом 50 мл налили 30 мл приготовленного фосфатного буфера, затем изолировали раствор при помощи пленки "ParaFilm". Далее раствор продувался аргоном в течение 30 мин через тонкий капилляр опущенный в буферный раствор. Подготовили 4 чистых виалы объемом 15 мл, не включая виалу с навеской гидрохинона. По окончании продувки, при помощи пипет-дозатора (1-5 мл), брали 2 аликвоты по 5 мл продутого буферного раствора и перенесли в виалу с навеской гидрохинона, затем закрыли крышкой и тщательно перемешали.

Далее остальные растворы гидрохинона с концентрациями  $10^{-3}$  -  $10^{-6}$  М готовили последовательным разбавлением в 10 раз головного раствора  $10^{-2}$  М. Разбавляли

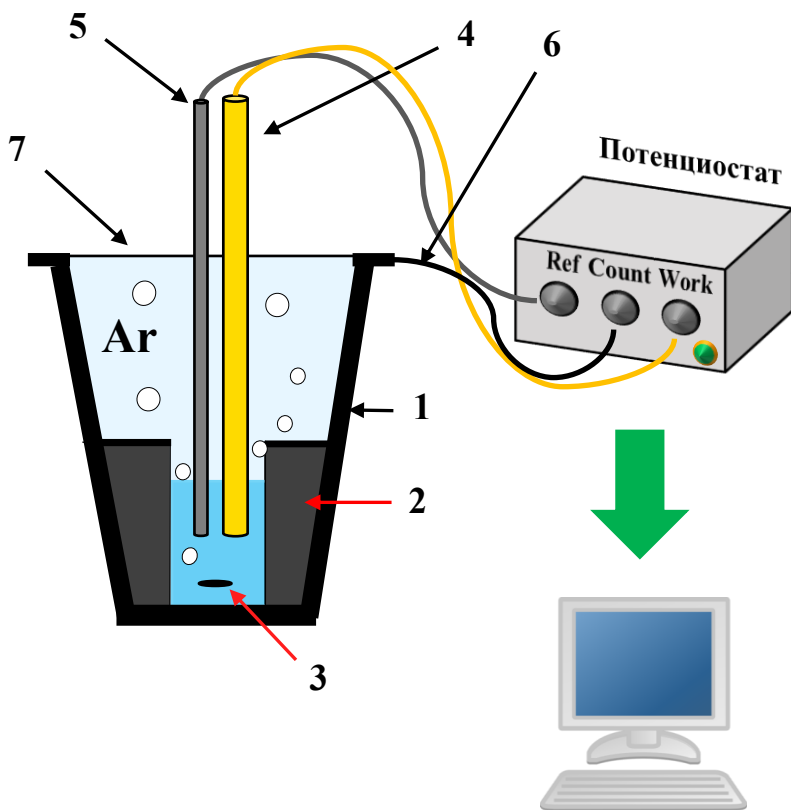
фосфатным буферным раствором, предварительно продутого инертным газом (Ar). Объем растворов составляли 5 мл. Срок хранения растворов гидрохинона не более 1 дня.

### 5.3. Приборы и оборудование для проведения эксперимента

- 1) Потенциостат “ComPot” (ООО «Сиб-СТРИМ», Томск, Россия) с режимом коммутационных измерений.
- 2) Потенциостат P-30I (ООО «Elins», Черноголовка, Россия) с программным обеспечением Ps\_pack\_2. Позволяет проводить измерения в постоянно-токовом режиме.
- 3) Весы аналитические “OHAUS” AR 2140, НПВ 210 г, цена деления 0.0001 г, класс 1 специальный.
- 4) рН-метр-милливольтметр портативный «Аквилон рН -420».
- 5) Анализатор вольтамперометрический АКВ-07МК (ЗАО «НПКФ Аквилон», г. Москва) с программным обеспечением Polar 4.1, использовался для вращения рабочего электрода, скорость вращения – 1400 об/мин.
- 6) Анализатор вольтамперометрический 797 VA Computrace (Metrohm, Швейцария). Параметры измерений: скорость вращения рабочего электрода – 2000 об/мин.
- 7) В качестве рабочего электрода использовали золотой дисковый электрод с разной площадью поверхности: 28.26 мм<sup>2</sup> (диаметр - 6 мм) и 3.14 мм<sup>2</sup> (диаметр – 2 мм).
- 8) Вспомогательным электродом являлся стеклоуглеродный тигель, при использовании другой стеклянной электрохимической ячейки – платина.
- 9) Электрод сравнения – хлоридсеребряный ( $E = 0.203 \pm 0.001$  В).
- 10) Колбы мерные по ГОСТ 10394-74 объемом 50, 100, 200, 500 мл.
- 11) Пипетки переменного объема для дозирования жидкости (пипет-дозатор) в пределах 2-20 мкл, 5-50 мкл, 20-200 мкл, 200-1000 мкл, 1-5 мл.
- 12) Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 250, 500 мл.
- 13) Стаканы мерные вместимостью 50, 100, 150 мл.

### 5.4. Ячейка для проведения кулонометрических измерений

Электрохимической ячейкой служил стеклоуглеродный тигель объемом 50 мл, который в то же время был и вспомогательным электродом. Для того, чтобы изготовить ячейку, позволяющую проводить измерения при небольших объемах (3-5 мл), в стеклоуглеродный тигель клеивали и закрепляли герметиком цилиндр из полипропилентерефталата, как это показано на **Рисунок 9**.



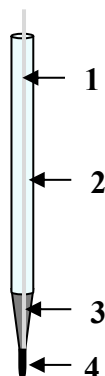
- 1 - Стеклоуглеродный тигель;
- 2 - цилиндр из полипропилентерефталатовый;
- 3 - якорь магнитной мешалки;
- 4 - рабочий электрод (золото,  $S = 28.26 \text{ мм}^2$ );
- 5 - хлоридсеребряный электрод (электрод сравнения);
- 6 - вспомогательный электрод: стеклоуглеродный тигель;
- 7 - пленка "ParaFilm".

**Рисунок 9. Вид электрохимической ячейки**

В качестве рабочего электрода был использован золотой электрод с площадью поверхности диска  $28.26 \text{ мм}^2$  (6 мм), электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (*Рис.10.*), а вспомогательным электродом служил сам стеклоуглеродный тигель. Между рабочим и вспомогательным электродами была присоединена дополнительная емкость (1 мкФ). Объем исследуемого раствора варьировался от 2 до 3 мл. Данная ячейка применялась для исследований в режиме потенциостатической и коммутационной кулонометрии.

### 5.5. Электрод сравнения

Электрод сравнения включает в себя: термоусадочную трубку (диаметр – 3 мм), сухой хлорид серебра, сухой хлорид калия, фритта (диаметр – 1.5 мм) и хлорированная серебряная проволока. Использовалась смесь хлорида серебра и хлорида калия в соотношении 1:3. Электрод сравнения хранили в насыщенном растворе хлорида калия. Конструкция электрода приведена на *Рисунке 10.*



- 1- Хлорированная серебряная проволока;
- 2- термоусадочная трубка;
- 3- смесь хлоридов серебра и калия;
- 4- фритта (пористый керамический материал).

**Рисунок 10. Конструкция хлорсеребряного электрода.**

## **5.6. Условия проведения анализа**

В первую очередь нужно подобрать фоновый электролит и при каком значении pH лучше проводить измерения, величина рабочего потенциала, при котором происходит электроокисление гидрохинона до хинона, а также материал рабочего электрода. В диссертации [62] Яснева И.М. экспериментально были определены все выше перечисленные параметры при проведении кулонометрических измерений определения гидрохинона.

Таким образом, в качестве фонового электролита для определения гидрохинона был использован фосфатный буфер [62-63]. Выбор оптимального значения pH фонового электролита было получено при измерениях методом циклической вольтамперограммы, и оптимальное значение: pH = 7 [62]. Материалом рабочего электрода служит золотой диск с диаметром 6 мм ( $S = 28.26 \text{ мм}^2$ ) и 2 мм ( $S = 3.14 \text{ мм}^2$ ), поскольку при определении гидрохинона он дает лучшее соотношение сигнал/шум [62]. Окислительный потенциал системы хинон - гидрохинон является функцией активности ионов  $\text{H}^+$ . В области pH = 0 - 8 наблюдается линейный участок и в нейтральных и кислых средах система обратима. Значение рабочего окислительного потенциала гидрохинона в хинон при pH = 7 составляет  $E = 0.8 \text{ В}$ .

### **Подготовка поверхности золотого электрода.**

Поверхность рабочего электрода шлифовалась последовательно, фильтровальной бумагой, смоченной этанолом с тонким слоем оксида алюминия (с диаметром частиц 5 мкм). Затем электрод протирали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

### **Обработка результатов анализа.**

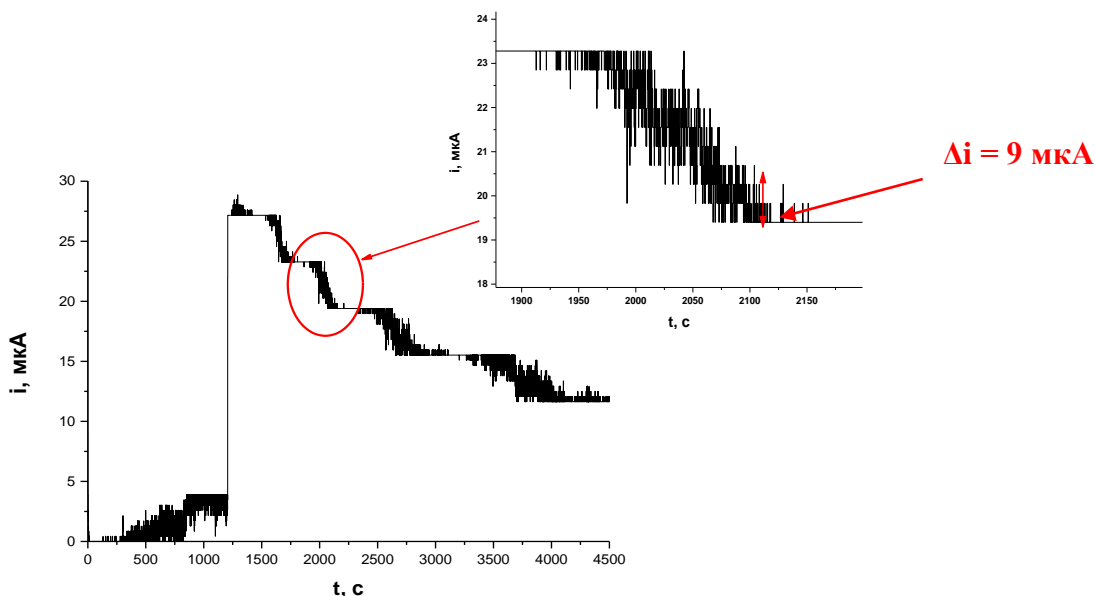
Все полученные результаты измерений обрабатывались с помощью компьютерной программы Origin 9.0.

## 6. Результаты и их обсуждение

### 6.1. Прямая кулонометрия

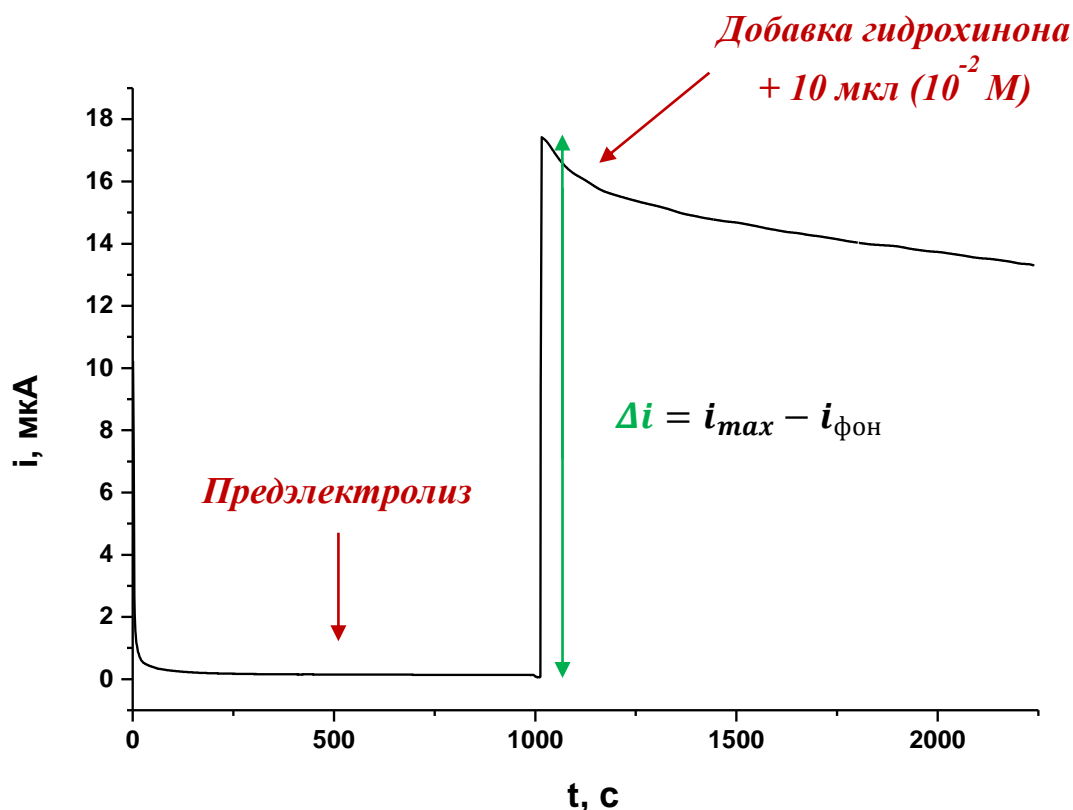
При проведении измерений в режиме потенциостатической кулонометрии использовали стеклоуглеродный тигель в качестве электрохимической ячейки (*Рисунок 9*). В тигель с помощью пипет-дозатора добавляли фиксированный объем фонового электролита (от 2 до 3 мл). Далее ячейка герметизировалась пленкой “ParaFilm” и делались небольшие прорезы, для электродов. Фоновый раствор продували перед началом эксперимента и перед добавкой гидрохинона. На потенциостате устанавливали все параметры при которых проводились кулонометрические измерения. Для устранения помех и мешающего влияния шумов использовался ящик Фарадея. Каждое кулонометрическое измерение начинали с проведения предэлектролиза, измеряли дрейф фонового тока до его выхода на постоянное значение тока.

При первоначальной постановке эксперимента перемешивание исследуемого раствора было решено проводить при помощи якоря магнитной мешалки. На полученных амперограммах наблюдались сильные осцилляции величины тока. Вклад шума в величину тока составил около 9 мкА (*Рисунок 11*). Таким образом, перемешивание при помощи якоря магнитной мешалки, необходимо было заменить на более эффективное перемешивание с целью уменьшения величины шума тока.



*Рисунок 11. Вид амперограммы при перемешивании якорем магнитной мешалки в методе прямой кулонометрии*

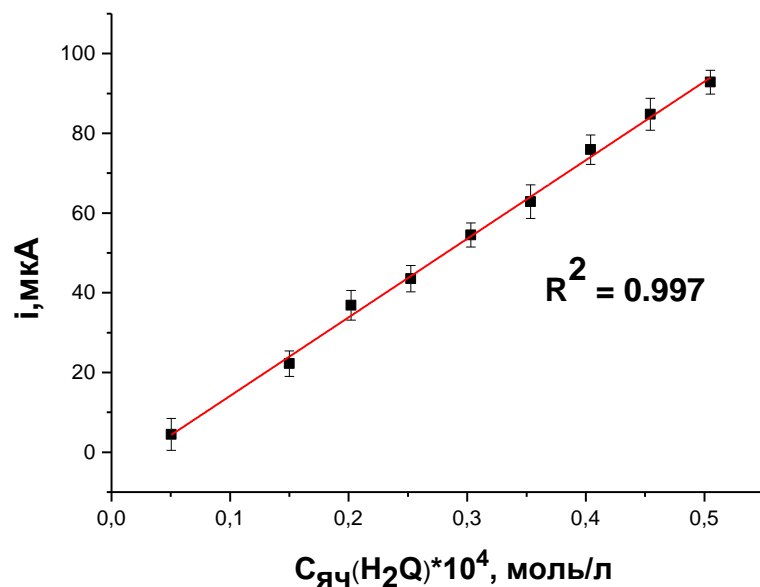
В связи с этим при проведении следующей серии опытов перемешивание магнитной мешалки было решено заменить на вращающийся дисковый электрод. Вращение рабочего электрода осуществлялось на приборе “АКВ-07МК”, скорость вращения составляла 1400 об/мин, площадь поверхности золотого электрода - 28.26 мм<sup>2</sup>. Это позволило существенно снизить шум и дрейф тока фонового электролита (*Рисунок 12*). При дальнейших измерениях методом прямой кулонометрии качестве перемешивания исследуемого раствора использовали вращающийся дисковый электрод.



*Рисунок 12. Вид амперограммы при использовании вращающегося дискового электрода в прямой кулонометрии*

Нами была получена зависимость величины предельного диффузионного тока, с вычетом фонового значения, от концентрации гидрохинона в исследуемом растворе (*Рисунок 13*). Объем фонового электролита составил 2 мл.

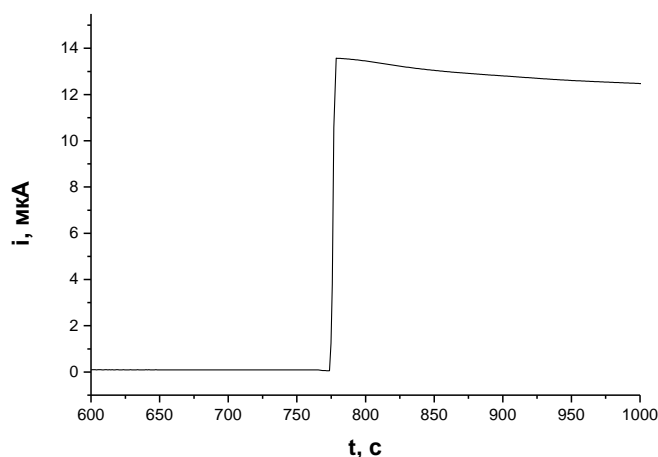




**Рисунок 13. График зависимости предельного диффузионного тока от концентрации гидрохинона**

В исследуемом диапазоне (от  $5 \cdot 10^{-5}$  М до  $5 \cdot 10^{-4}$  М) зависимость предельного диффузионного тока от концентрации гидрохинона в исследуемом растворе (**Рисунок 13**) представляет собой линейную зависимость с коэффициентом корреляции 0.997. Это свидетельствует о том, что в данном диапазоне получаемый аналитический сигнал будет прямо пропорционален концентрации аналита в исследуемом растворе.

На следующем этапе работы, мы получили несколько амперограмм, при использовании золотого вращающегося дискового электрода с площадью поверхности  $28.26 \text{ мм}^2$ , объем фонового электролита в ячейке составлял 3 мл, скорость вращения 1400 об/мин. Перед каждым измерением проводился предэлектролиз фонового раствора, с целью уменьшения вклада тока примесей в величину предельного тока. Когда фоновый ток выходил на постоянное значение, вводили добавку гидрохинона в фоновый раствор при помощи пипет-дозатора. Характерный вид полученных амперограмм в методе прямой кулонометрии представлен на **Рисунке 14**.



**Рисунок 14. Характерный вид амперограммы полученной в режиме прямой кулонометрии с вращающимся дисковым электродом  $S = 28.26 \text{ мм}^2$**

Полученным амперограммы были сглажены при помощи Фурье преобразования используя 21 точку. Затем интегрировали амперограммы с момента ввода добавки гидрохинона до конца времени электролиза, с вычетом фонового значения тока. Результат интегрирования дает нам аналитический сигнал - количество электричества электропревращенного вещества. На основании закона Фарадея можно найти концентрацию гидрохинона в исследуемом растворе. Полученные данные сравнивали с теоретическими значениями. Полученные результаты сведены в **Таблицу 2.**

**Таблица 2. Полученные результаты прямой кулонометрии с использованием вращающегося дискового электрода ( $S = 28.26 \text{ мм}^2$ )**

$V_{\text{яч}}$ , мл	$C_{\text{введ}}$ , моль/л	$Q_{\text{теор}}$ , Кл	$\Delta i$ , мкА	Время электролиза t, мин	$C_{\text{найд}}$ , моль/л	$Q_{\text{найд}}$ , Кл	ОСКО, %
2	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	1.9	20	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	6
3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	76.9	20	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	29
	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$	56.7	20	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	17
2	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	18.1	20	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	21

2	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	15.0	20	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	32
	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	14.0	20	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	23
3	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	17.3	20	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	9
	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	17.5	20	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	12
	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	1.6	20	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	40

Из **Таблицы 2** видно, что найденные аналитические характеристики отличаются от истинных значений. Это связано с тем, что в величину предельного диффузионного тока, входит ток заряжения. При высоких концентрациях аналита ( $> 10^{-4}$  М) этот вклад незначителен, но при низких концентрациях он существенно оказывает влияние на величину предельного тока. В нашем случае, при проведении измерений методом прямой кулонометрии, концентрация гидрохинона в фоновом электролите варьировалась от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $3.4 \cdot 10^{-4}$  М. Наиболее точный результат был получен для концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  М, СКО составило 6%. При более низких концентрациях гидрохинона наблюдается сильные отклонения полученных результатов от теоретического значения.

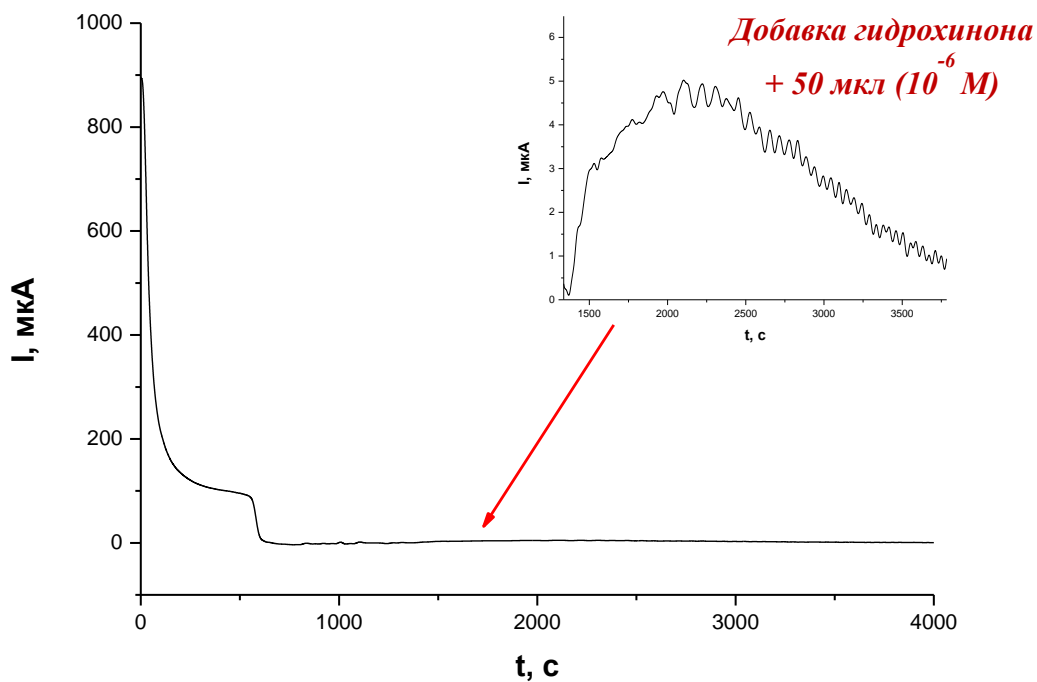
Следующим этапом работы было проведения кулонометрического анализа в режиме коммутационных измерений.

## 6.2. Коммутационная кулонометрия

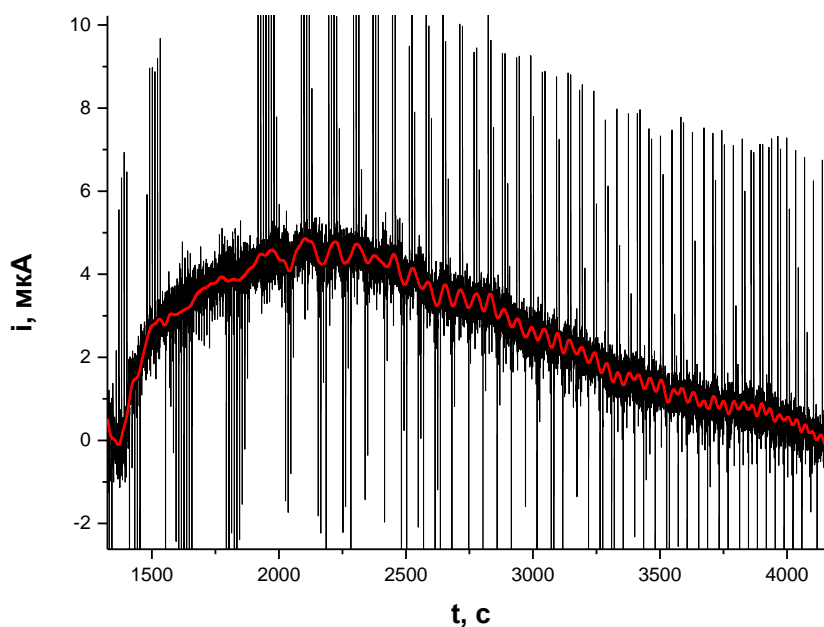
Проведение коммутационных измерений проводилось в стеклоуглеродном тигле, который служил электрохимической ячейкой (**Рисунок 9**). Условия при которых проводились коммутационные измерения были похожи на условия из прямой кулонометрии. Перемешивание раствора осуществлялось при помощи потока инертного газа – аргона. Соотношение времен замыкания и размыкания электрохимической цепи составляло 200 мкс и 200 мс, соответственно. Коэффициент усиления при этих временах составляет 1000.

Перед добавкой гидрохинона в фоновый электролит, сначала проводили предэлектролиз. Объем фонового раствора - 3 мл. В момент снятия фонового тока была осуществлена попытка скомпенсировать ток таким образом, чтобы фоновый дрейф тока

вышел на постоянное значение тока равное 0 мкА. После компенсации тока и выхода его на постоянное значение делали добавку гидрохинона объемом 50 мкл ( $10^{-6}$  моль/л). Полученная амперограмма представлена на *Рисунке 15-16*.



*Рисунок 15. Амперограмма полученная в режиме коммутационных измерений с компенсацией тока*



*Рисунок 16. Добавка гидрохинона +50 мкл ( $10^{-6}$  моль/л) в фоновый раствор ( $V = 3\text{мл}$ )*

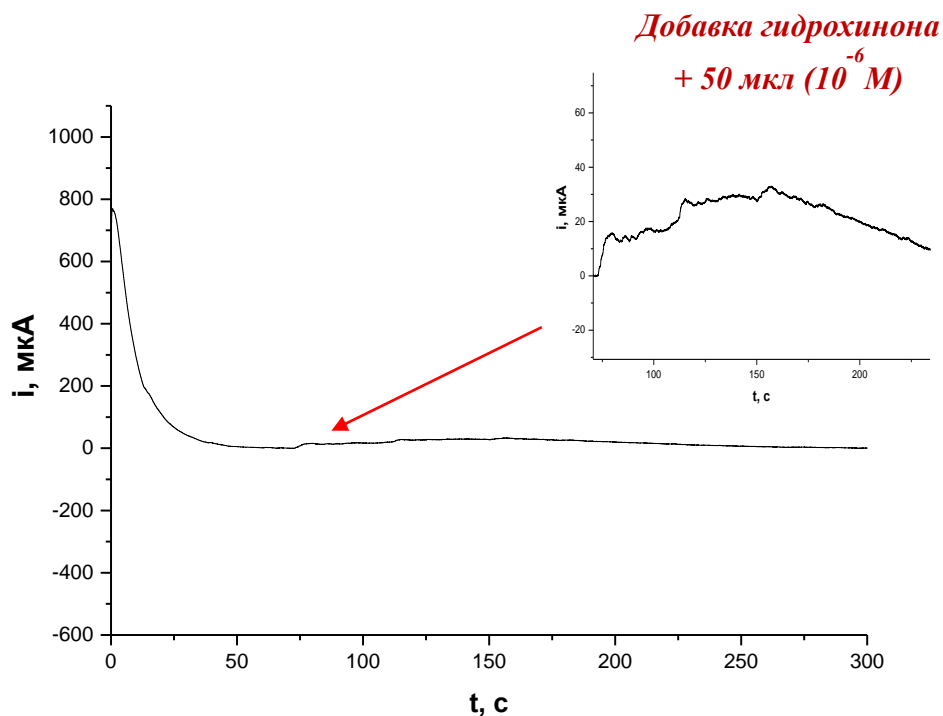
Полученная амперограмма была сглажена при помощи Фурье преобразования по 71 точке. Величина компенсации тока составила:  $i_{\text{комп}} = -60.8$  мкА. Далее проинтегрировали сглаженную амперограмму с момента добавки гидрохинона до конца электролиза (**Рисунок 16**), получив значение количества электричества. Из рассчитанного значения количества электричества нашли концентрацию гидрохинона в исследуемом растворе. Результаты представлены в **Таблице 3**.

**Таблица 3. Полученные результаты в режиме коммутационных измерений при использовании компенсации тока**

$V_{\text{яч}}$ , мл	$C_{\text{введ}}$ , моль/л	$Q_{\text{теор}}$ , Кл	$\Delta i$ , мкА	Время электролиза $t$ , мин	$C_{\text{найд}}$ , моль/л	$Q_{\text{найд}}$ , Кл	ОСКО, %
3	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	4.7	30	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$7.7 \cdot 10^{-6}$	24

Полученный результат отличается от истинного значения, относительная погрешность составила 24%. При использовании компенсации тока в режиме коммутационных измерений, это приводило к появлению больших шумов. Чем больше компенсируем величину тока, тем больше шум, и тем существенней ошибка в определении аналитического сигнала. Дрейф фонового тока постоянно уменьшается со временем анализа, но при использовании компенсации тока - это приводит к резкому и неоднозначному поведению дрейфа тока снятого в фоновом электролите. Таким образом, при использовании компенсации тока, возникает сильный шум, и ошибка в нахождении количества электричества существенно растет. Было принято решение, что при проведении следующих коммутационных измерений компенсацию тока не будет использоваться.

Проведение следующей серии экспериментов было проведено при тех же условиях, но без компенсации тока. Характерный вид амперограмм полученных в режиме коммутационных измерений представлен на **Рисунок 17**.



**Рисунок 17.** Вид амперограммы полученной в режиме коммутационных измерений

Проводили предэлектролиз фонового раствора, затем вводили добавку гидрохинона. Далее интегрировали полученные амперограммы, для нахождения количества электричества с момента добавки гидрохинона до конца времени электролиза, вычитая фоновое значение тока. Затем рассчитывали концентрацию гидрохинона в исследуемом растворе и сравнивали полученные величины с их теоретическими значениями. Полученные результаты представлены в **Таблице 4**.

**Таблица 4.** Полученные результаты в режиме коммутационных измерений. Электрохимическая ячейка – стеклоуглеродный тигель, площадь электрода  $S = 28.26$  мм<sup>2</sup>

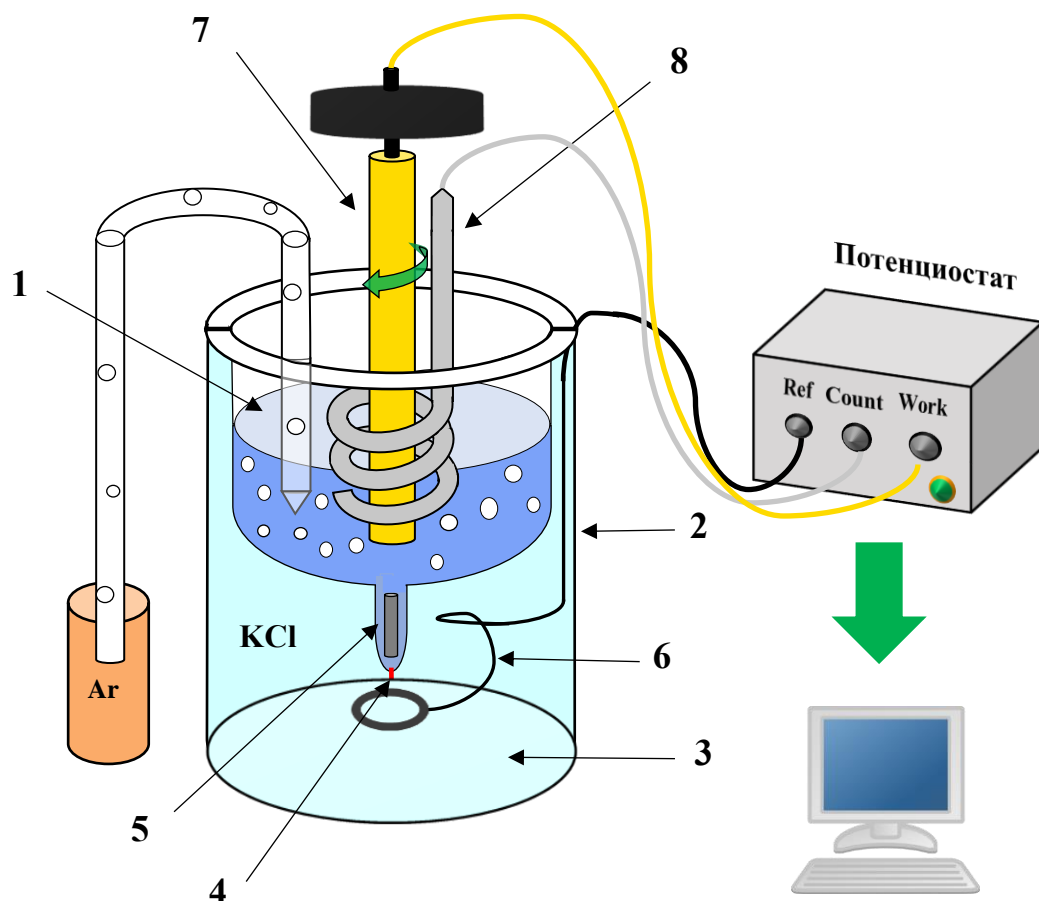
$V_{яч}$ , мл	$C_{введ}$ , моль/л	$Q_{теор}$ , Кл	$\Delta i$ , мкА	Время электролиза $t$ , мин	$C_{найд}$ , моль/л	$Q_{найд}$ , Кл	ОСКО, %
2	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	17,7	15	$9.6 \cdot 10^{-9}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$	61
	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	17,5	15	$7.2 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	71
3	$1.7 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	3,1	15	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	89

Из **Таблицы 4** можно заметить, что найденные значения аналитических характеристик довольно сильно отличаются от теоретических значений. Относительная погрешность составляет  $> 50\%$ . При использовании стеклоуглеродного тигля в качестве электрохимической ячейки в режиме коммутационных измерений, это приводит к большим расхождениям между теоретическими и найденными значениями аналитических характеристик.

Для дальнейших проведений коммутационных измерений нам было необходимо разработать новую электрохимическую ячейку, которая позволила бы проводить коммутационные измерения с минимальным шумом. Такая электрохимическая ячейка была создана.

### 6.3. Разработанная электрохимическая ячейка

Для проведения дальнейших измерений необходимо было создать новую электрохимическую ячейку, которая позволила бы уменьшить объем исследуемого раствора и упростить конструкцию сборки ячейки. Такая ячейка была собрана, и ее конструкция представлена на *Рисунке 18*.



- 1 - *Стеклоянная ячейка из кварца;*
- 2 - *стеклянный бокс;*
- 3 - *насыщенный раствор KCl;*
- 4 - *асбестовый фитиль;*
- 5 - *серебряная проволока, покрытая AgCl и KCl;*
- 6 - *хлорированная серебряная проволока;*
- 7 - *вращающийся рабочий электрод: золотой диск с  $S = 3.14 \text{ мм}^2$  и скорость вращения 2000 об/мин ("Metrohm");*
- 8 - *платиновая пластинка (вспомогательный электрод).*

*Рисунок 18. Стеклоянная электрохимическая ячейка*



Ячейка имеет форму (1) материалом которой служит стекло. Данная ячейка погружена в бюкс с насыщенным раствором хлорида калия (2). На конце ячейки есть тонкий вытянутый капилляр, в который помещена серебряная проволока, покрытая слоем хлорида серебра с хлоридом калия (5), и содержащую на конце асбестовый фитиль (4), который обеспечивает межфазный контакт между исследуемым раствором и раствором сравнения (KCl). В насыщенный раствор KCl опущена хлорированная серебряная проволока (6), обеспечивающая подключение к потенциостату. В качестве рабочего электрода служит золотой вращающийся дисковый электрод (7) ( $S = 3.14 \text{ мм}^2$ ), фирмы "Metrohm", скорость вращения – 2000 об/мин. Материалом вспомогательного электрода является платиновая пластинка (8), которая закручена по контуру золотого электрода, как показано на рисунке. Измерения проводятся при постоянной продувке инертным газом (Ar) через тонкий капилляр, опущенный в исследуемый раствор. Между вспомогательным и рабочим электродом была подключена дополнительная емкость на 1 мкФ. Объем исследуемого раствора составлял 1 мл. Данная ячейка подходит для прямых и коммутационных режимов измерений.

Основными **преимуществами** данной ячейки являются:

- ✓ *объем исследуемого раствора – 1 мл;*
- ✓ *электрод сравнения вынесен во внешнюю среду, что существенно упрощает сборку ячейки;*
- ✓ *используется вращающийся дисковый электрод со скоростью вращения – 2000 об/мин.*

Следующим этапом работы заключалось в проведении коммутационных кулонометрических измерениях при использовании стеклянной электрохимической ячейки. Объем фонового раствора составлял 1 мл, перед каждым измерением проводился предэлектролиз фонового электролита. Затем вводили фиксированную добавку гидрохинона в фоновый раствор. Вид амперограмм, полученных с использованием стеклянной ячейки был аналогичен предыдущим амперограммам полученных в режиме коммутационных измерений.

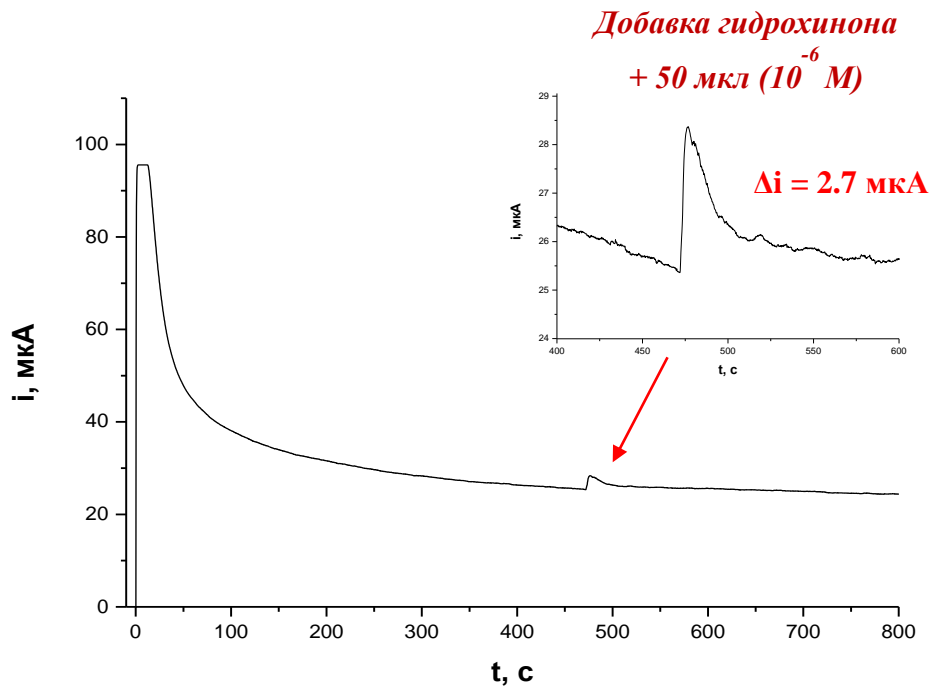
Результаты интегрирования полученных амперограмм, снятых в режиме коммутационных измерений сведены в **Таблицу 5**.

**Таблица 5.** Полученные результаты в режиме коммутационных измерений.  
 Электрохимическая ячейка – стеклянная, площадь электрода  $S = 3.14 \text{ мм}^2$

$V_{\text{яч}}$ , мЛ	$C_{\text{введ}}$ , МОЛЬ/Л	$Q_{\text{теор}}$ , Кл	$\Delta i$ , мкА	Время электролиза $t$ , мин	$C_{\text{найд}}$ , МОЛЬ/Л	$Q_{\text{найд}}$ , Кл	ОСКО, %
1	$5 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	1,1	10	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	10
	$5 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	1,2	10	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	68
	$5 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,8	10	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	58
	$5 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,9	10	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	54

При использовании стеклянной электрохимической ячейки полученные результаты, значения которых отличались от теоретических величин, но не так сильно, как при использовании стеклоуглеродного тигля в качестве электрохимической ячейки. Также с использованием данной ячейки появилась сходимость по величине предельного диффузионного тока при коммутационных измерениях. Однако, полученная величина аналитического сигнала сильно отличается от теоретического значения, что является неудовлетворительным для “абсолютного” кулонометрического метода анализа.

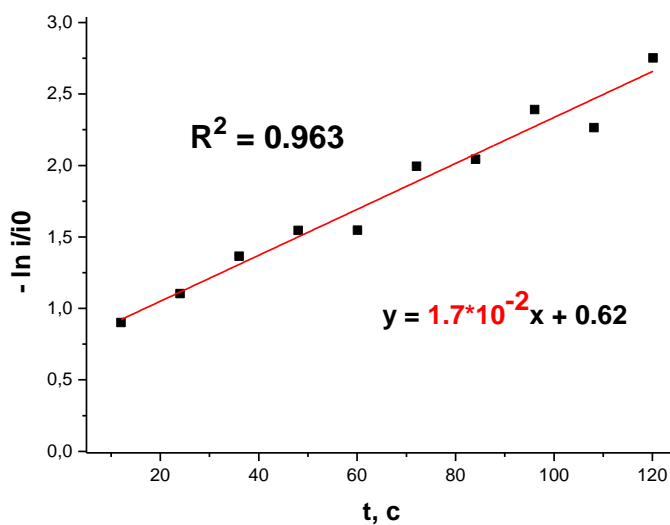
Было решено рассчитать полное количество электричества через кулонометрическую константу. Была снята амперограмма в режиме коммутационных измерений (*Рисунок 19*).



**Рисунок 19. Амперограмма полученная в стеклянной ячейке при коммутационных измерениях**

Для нахождения кулонометрической константы нам необходимо построить график зависимости в координатах:  $-\ln\left(\frac{i_t}{i_0}\right) - t$ , где  $i_t$  – величина тока в каждый момент времени;  $i_0$  – предельный диффузионный ток,  $i_0 = 2.7$  мкА (Рисунок 19).

Используя, полученную амперограмму (Рисунок 19) построили зависимость отрицательного натурального логарифма отношения тока в каждый момент времени к предельному диффузионному току от времени электролиза (Рисунок 20).



**Рисунок 20. График зависимости  $-\ln\left(\frac{i_t}{i_0}\right) - t$**

Аппроксимируем полученную зависимость и получаем линейную зависимость ( $R^2 = 0.963$ ) и уравнение прямой:

$$y = 1.7 \cdot 10^{-2} \cdot x + 0.62$$

Величина кулонометрической константы равняется угловому коэффициенту в уравнении прямой, т.е. кулонометрическая константа ( $k$ ):

$$k = 1.7 \cdot 10^{-2}$$

Далее находим количество электричества через величину кулонометрической константы используя следующее выражение:

$$Q_{\infty} = \frac{i^0}{k},$$

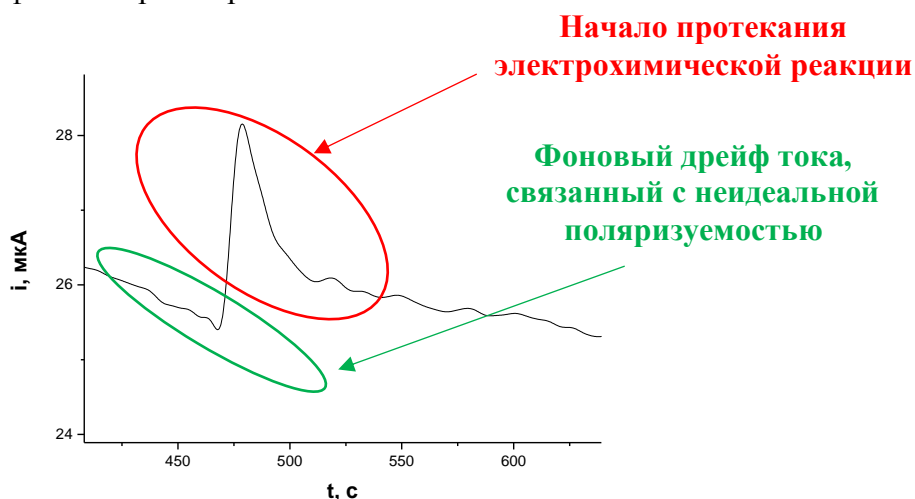
где  $i^0$ -предельный диффузионный ток (из амперограммы 2.7 мкА).

$$Q_{\infty} = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}$$

Полученное значение количества электричества существенно отличается от теоретического рассчитанного значения:

$Q_{\text{теор}}, \text{ Кл}$	$Q_{\text{найд}}, \text{ Кл}$	ОСКО, %
$9.7 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$	92

Рассмотрим более детально, что за процессы протекают в момент введения добавки гидрохинона. На **Рисунок 21** увеличенное изображение амперограммы в момент ввода добавки гидрохинона в фоновый раствор.



**Рисунок 21.** Увеличенное изображение амперограммы в момент введения добавки гидрохинона

Из рисунка следует, что фоновый дрейф продолжает плавно уменьшаться. В момент ввода добавки гидрохинона величина тока растет до значения предельного диффузионного тока. Таким образом, кривая получаемая после добавки имеет двойственную природу. Из рассмотренных выше материалов в величину коммутационного тока входят разные вклады:

$$I_{\text{комм}} = I_{\text{эх}} + I_{\text{неид}} + I_i$$

При проведении предэлектролиза все примесные компоненты будут удалены из исследуемого раствора, что позволяет пренебречь вкладом, связанным с величиной тока разряда примесей. Ток неидеальной поляризуемости вносит существенный вклад в величину коммутационного тока, который оценить очень сложно.

За счет неидеальной поляризуемости электрода мы наблюдаем дрейф тока, в сторону его уменьшения. При введении добавки начинает протекать электрохимическая реакция. При этом на электроде протекает два параллельных процесса, что будет приводить к неправильному расчету аналитических характеристик. Таким образом, мы не можем использовать кулонометрическую константу для расчета количества электричества, полученную в режиме коммутационных измерений, поскольку в нее входит ток, связанный с неидеальной поляризуемости.

Кулонометрическая константа является характеристикой электрохимической ячейки. Теоретическое значение величины константы может быть найдено по следующему выражению:

$$k = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}, \quad (31)$$

где  $i_0$  - ток в начальный момент времени,  $k$  - кулонометрическая константа электрохимической ячейки,  $D$  - коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $S$  - площадь поверхности электрода ( $\text{см}^2$ );  $V$  - объем ячейки ( $\text{см}^3$ );  $\delta$  - толщина диффузионного слоя ( $\text{см}$ ).

Кулонометрическая зависит только от условий проведения электрохимического анализа: от перемешивания исследуемого раствора, от площади электрода и от объема раствора, но не будет зависеть от концентрации аналита.

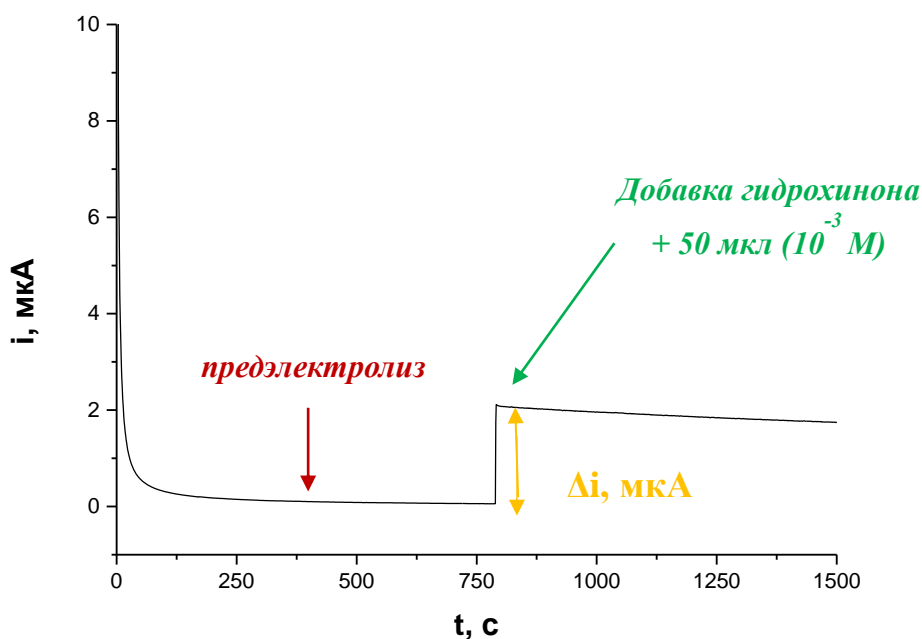
Тогда мы можем найти кулонометрическую константу методом прямой кулонометрии для более высоких концентраций гидрохинона. Далее провести в режиме коммутационных измерений амперометрический анализ, получить зависимость величины предельного тока от концентрации гидрохинона.

Величина коммутационного тока, полученного при коммутационных измерениях, содержит две составляющие – емкостную и фарадеевскую токи, которые пропорциональны

концентрации аналита. Помеха в виде тока заряжения не порождается. Таким образом, величина предельного тока будет содержать информативную часть.

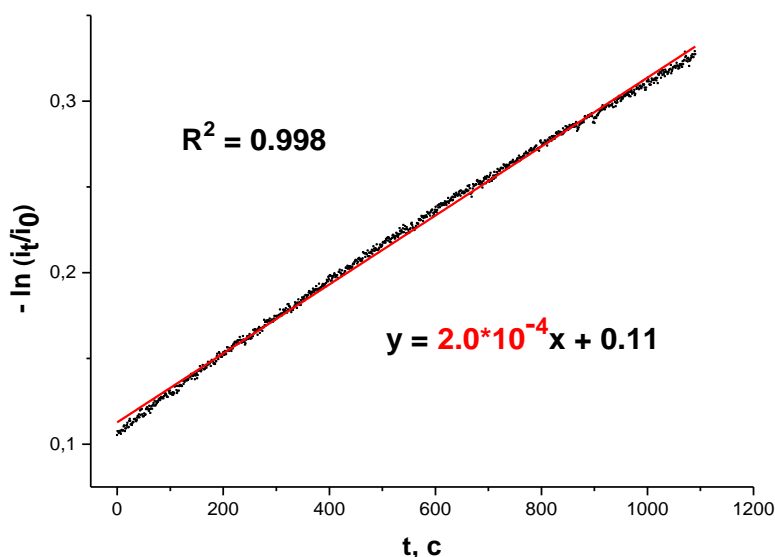
Применение величины кулонометрической константы, полученной из прямой кулонометрии и предельного тока из коммутационных измерений, для нахождения полного количества электричества, может быть только в том случае, если измерения проводились при одних и тех же условиях. Это обязательное условие возникает из природы кулонометрической константы – характеристика электрохимической ячейки.

Для нахождения количества электричества по описанной схеме, на первом этапе мы проводили измерения методом прямой кулонометрии. Объем исследуемого раствора 1 мл, золотой вращающийся дисковый электрод ( $S = 3.14 \text{ мм}^2$ ), скорость вращения 2000 об/мин. Проводили предэлектролиз фонового раствора, после чего вводили добавку гидрохинона 50 мкл ( $10^{-3} \text{ М}$ ). Амперограмма полученная методом прямой кулонометрии представлена на **Рисунке 22**.



**Рисунок 22.** Амперограмма полученная методом прямой кулонометрии на стеклянной электрохимической ячейке

Далее строили график зависимости в следующих координатах:  $-\ln \left( \frac{i_t}{i_0} \right) - t$  (**Рисунок 23**). Величина предельного диффузионного тока находилась как разница между током в максимуме с вычетом фонового тока ( $i_0 = \Delta i = 2.1 \text{ мкА}$ ).



**Рисунок 23. График зависимости  $-\ln(i_t/i_0) - t$  методом прямой кулонометрии**

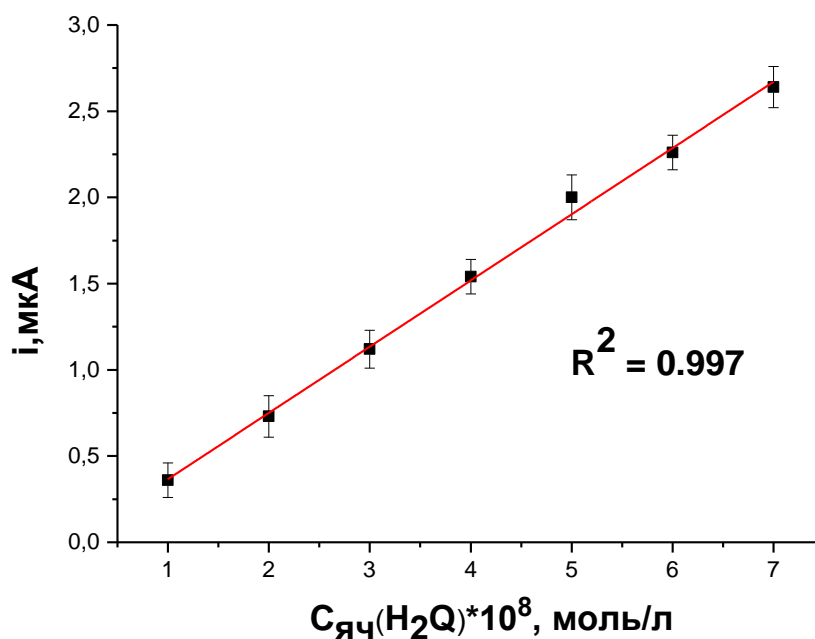
График зависимости (**Рисунок 23**) представляет линейную зависимость во всем диапазоне с высоким коэффициентом корреляции  $R^2 = 0.998$ . Уравнение прямой:

$$y = 2.0 \cdot 10^{-4} \cdot x + 0.11$$

Далее найдем величину кулонометрической константы, зная уравнения прямой:

$$k = 2.0 \cdot 10^{-4}$$

На втором этапе был проведен амперометрический анализ при тех же условиях, но в режиме коммутационной кулонометрии. Условия проведения измерений не изменялись: объем фонового раствора 1 мл, вращающийся дисковый электрод с  $S = 3.14 \text{ мм}^2$  и скоростью вращения 2000 об/мин. Проводили предэлектролиз фонового раствора, затем вводили добавку гидрохинона каждые 3 минуты в фоновый раствор. Объем добавки гидрохинона начинался с 10 мкл ( $10^{-6} \text{ М}$ ) и каждый объем, следующий добавки, увеличивался на 10 мкл. Таким образом, нами была получена зависимость величины предельного диффузионного тока от концентрации гидрохинона (**Рисунок 24**).



**Рисунок 24. Зависимость величины предельного диффузионного тока от концентрации гидрохинона в исследуемом растворе**

Из *Рисунка 24* мы наблюдаем линейную зависимость во всем исследуемом диапазоне концентраций (от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $7 \cdot 10^{-8}$  М) с высоким коэффициентом корреляции.

Величина кулонометрической константы нам известна (получена прямым методом) и величина предельного диффузионного тока нам тоже известна (получена в режиме коммутационных измерений), то мы можем найти полное количество электричества по следующему выражению:

$$Q_{\infty} = \frac{i^0}{k}$$

где  $i^0$  - предельный диффузионный ток, полученный при коммутационных измерениях (*Рисунок 24*),  $k = 2.0 \cdot 10^{-4}$ .

Была рассчитана величина количества электричества и концентрация гидрохинона в исследуемом растворе. Результаты представлены в **Таблице 6**.



**Таблица 6. Полученные результаты аналитических характеристик, рассчитанных через кулонометрическую константу электрохимической ячейки**

$V_{\text{яч}}$ , мл	$C_{\text{введ}}$ , моль/л	$Q_{\text{теор}}$ , Кл	$\Delta i$ , мкА	Кулонометриче ская константа k	$C_{\text{найд}}$ , моль/л	$Q_{\text{найд}}$ , Кл	ОСКО, %
1	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.36	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$9.3 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	7
	$2.0 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	0.73		$1.9 \cdot 10^{-8}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	5
	$3.0 \cdot 10^{-8}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	1.12		$2.9 \cdot 10^{-8}$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	3
	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	1.54		$7.5 \cdot 10^{-8}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$	2.5
	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	2.00		$5.0 \cdot 10^{-8}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	0.3
	$6.0 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	2.26		$5.7 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	5
	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	2.64		$6.7 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	4

Полученные данные хорошо укладываются в теоретические рассчитанные величины. Относительная погрешность составляет от 1-7 %. Таким образом, расчет через кулонометрическую константу приводит к правильным результатам.

При прямом интегрировании амперограмм, полученных в режиме коммутационных измерений приводит к существенным ошибкам в величину аналитического сигнала. Вероятнее всего, это связано с процессом неидеальной поляризуемости электрода, что вносит существенный вклад в аналитический сигнал. Поэтому аналитические характеристики были рассчитаны через кулонометрическую константу. Величину константы получали методом прямой кулонометрии в стеклянной электрохимической ячейке. Соблюдая, все условия измерения одинаковыми, как в прямых, так и в коммутационных измерениях, тогда можно использовать полученную величину кулонометрической константы (полученную методом прямой кулонометрией) для нахождения полного количества электричества. В режиме коммутационной кулонометрии нужно получить зависимость предельного диффузионного тока от концентрации аналита. Взяв, значения предельных токов в коммутационных измерениях и кулонометрическую константу, можем рассчитать полное количество электричества.

Для правильности определения величины кулонометрической константы, было поставлено 3 эксперимента методом прямой кулонометрии. Снимали амперограммы при условиях, которые были описаны выше. Затем строили график зависимости в координатах:  $-\ln\left(\frac{i_t}{i_0}\right) - t$ . Далее линейные участки аппроксимировали и из уравнения прямой находили величину кулонометрической константы. Результаты полученных значений кулонометрических констант представлены в **Таблице 7**.

**Таблица 7. Кулонометрические константы, полученные по методу прямой кулонометрии**

№	Кулонометрическая константа $k$	Среднее значение $k$	ОСКО, %	$\delta$
1	$2.01 \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$	6	$2 \cdot 10^{-5}$
2	$2.17 \cdot 10^{-4}$		2	
3	$2.22 \cdot 10^{-4}$		4	
<b>Итоговое значение кулонометрической константы <math>k</math></b>			<b><math>(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}</math></b>	

Была рассчитана случайная погрешность  $\varepsilon$  измерения кулонометрической константы по распределению Стьюдента (для  $n = 3$ ). Коэффициент Стьюдента для  $n=3$ :  $t_{0.95; 2} = 3.14$ . Находим случайную погрешность по следующему выражению:

$$\varepsilon = \frac{t_{0.95; 2} \cdot S_x}{\sqrt{n}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом величина кулонометрической константы была найдена с высокой точностью и дает воспроизводимые результаты, что позволяет применять данную величину при нахождении количества электричества.

По данному методу был рассчитан предел обнаружения по  $3\delta$ . Предел обнаружения для коммутационной амперометрии составил  $6.0 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

## 7. Выводы

1. Разработана электрохимическая ячейка, позволяющая работать в режиме коммутационной кулонометрии со скоростями вращения электрода до 2000 об/мин.
2. Показана возможность нахождения полного количества электричества в коммутационной кулонометрии по величине начального тока и кулонометрической константе электрохимической ячейки.
3. На примере определения гидрохинона найден предел обнаружения коммутационной амперометрии, составивший  $6 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

## 8. Список литературы

- [1] Nagata T. Design of synthetic molecular units including quinones towards the construction of artificial photosynthesis //Research on Chemical Intermediates. – 2014. – Т. 40. – №. 9. – С. 3183-3198
- [2] Walker J. E. The NADH: ubiquinone oxidoreductase (complex I) of respiratory chains //Quarterly reviews of biophysics. – 1992. – Т. 25. – №. 03. – С. 253-324.
- [3] Fujimoto N., Kosaka T., Yamada M. Menaquinone as well as ubiquinone as a crucial component in the Escherichia coli respiratory chain //Chemical biology. – InTech, 2012.
- [4] Tissot P., Huissoud A. Proton effects in the electrochemical behaviour of 2-ethyl-9, 10-anthraquinone in the medium dimethoxyethane-tetrabutylammonium hydroxide with and without oxygen //Electrochimica acta. – 1996. – Т. 41. – №. 15. – С. 2451-2456.
- [5] Tandon V. K., Singh R. V., Yadav D. B. Synthesis and evaluation of novel 1, 4-naphthoquinone derivatives as antiviral, antifungal and anticancer agents //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2004. – Т. 14. – №. 11. – С. 2901-2904.
- [6] Kitagawa R. R. et al. Evaluation of mutagenicity and metabolism-mediated cytotoxicity of the naphthoquinone 5-methoxy-3, 4-dehydroxanthomegnin from Paepalanthus latipes //Revista Brasileira de Farmacognosia. – 2015. – Т. 25. – №. 1. – С. 16-21.
- [7] Singh D. N. et al. Antifungal anthraquinones from Saproisma fragrans //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2006. – Т. 16. – №. 17. – С. 4512-4514.
- [8] Meazza G., Dayan F. E., Wedge D. E. Activity of quinones on Colletotrichum species //Journal of agricultural and food chemistry. – 2003. – Т. 51. – №. 13. – С. 3824-3828.
- [9] da Silva Júnior E. N. et al. The evaluation of quinonoid compounds against Trypanosoma cruzi: synthesis of imidazolic anthraquinones, nor- $\beta$ -lapachone derivatives and  $\beta$ -lapachone-based 1, 2, 3-triazoles //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2010. – Т. 18. – №. 9. – С. 3224-3230.
- [10] Ribeiro K. A. L. et al. Activities of naphthoquinones against Aedes aegypti (Linnaeus, 1762) (Diptera: Culicidae), vector of dengue and Biomphalaria glabrata (Say, 1818), intermediate host of Schistosoma mansoni //Acta tropica. – 2009. – Т. 111. – №. 1. – С. 44-50.
- [11] da Silva Júnior E. N. et al. 3-Arylamino and 3-alkoxy-nor- $\beta$ -lapachone derivatives: synthesis and cytotoxicity against cancer cell lines //Journal of medicinal chemistry. – 2009. – Т. 53. – №. 1. – С. 504-508.
- [12] Chen Y., Hu L. Design of anticancer prodrugs for reductive activation //Medicinal research reviews. – 2009. – Т. 29. – №. 1. – С. 29-64.
- [13] Mallavadhani U. V. et al. Synthesis and anticancer activity of some novel 5, 6-fused hybrids of juglone based 1, 4-naphthoquinones //European journal of medicinal chemistry. – 2014. – Т. 83. – С. 84-91.

- [14] Abdel-Lateff A. et al. New antioxidant hydroquinone derivatives from the algicolous marine fungus *Acremonium* sp //Journal of natural products. – 2002. – T. 65. – №. 11. – C. 1605-1611
- [15] Andersen F. A. et al. Final amended safety assessment of hydroquinone as used in cosmetics //International journal of toxicology. – 2010. – T. 29. – №. 6\_suppl. – C. 274S-287S
- [16] Taysse L. et al. Structure-activity relationship of phenolic compounds (phenol, pyrocatechol and hydroquinone) on natural lymphocytotoxicity of carp (*Cyprinus carpio*) //Toxicology. – 1995. – T. 98. – №. 1. – C. 207-214.
- [17] Jagetia G. C., Aruna R. Hydroquinone increases the frequency of micronuclei in a dose-dependent manner in mouse bone marrow //Toxicology letters. – 1997. – T. 93. – №. 2. – C. 205-213.
- [18] Hirakawa K. et al. Catechol and hydroquinone have different redox properties responsible for their differential DNA-damaging ability //Chemical research in toxicology. – 2002. – T. 15. – №. 1. – C. 76-82.
- [19] Tang W. et al. An electrochemical sensor based on polyaniline for monitoring hydroquinone and its damage on DNA //Talanta. – 2014. – T. 127. – C. 262-268.
- [20] Li Y. et al. ESR evidence for the generation of reactive oxygen species from the copper-mediated oxidation of the benzene metabolite, hydroquinone: role in DNA damage //Chemico-biological interactions. – 1995. – T. 94. – №. 2. – C. 101-120.
- [21] Hiraku Y., Kawanishi S. Oxidative DNA damage and apoptosis induced by benzene metabolites //Cancer Research. – 1996. – T. 56. – №. 22. – C. 5172-5178.
- [22] Joseph P., Klein-Szanto A. J., Jaiswal A. K. Hydroquinones cause specific mutations and lead to cellular transformation and in vivo tumorigenesis //British journal of cancer. – 1998. – T. 78. – №. 3. – C. 312.
- [23] Deisinger P. J. Human exposure to naturally occurring hydroquinone //Journal of Toxicology and Environmental Health Part A. – 1996. – T. 47. – №. 1. – C. 31-46.
- [24] Velmurugan M. et al. Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol //Journal of Colloid and Interface Science. – 2017.
- [25] Environmental Protection Agency, Toxic Substance Control Act, E.P. Agency1, Washington, DC (1979)
- [26] Buikema A. L., McGinniss M. J., Cairns J. Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature //Marine environmental research. – 1979. – T. 2. – №. 2. – C. 87-181.
- [27] Moldoveanu S. C., Kiser M. Gas chromatography/mass spectrometry versus liquid chromatography/fluorescence detection in the analysis of phenols in mainstream cigarette smoke //Journal of Chromatography A. – 2007. – T. 1141. – №. 1. – C. 90-97.

- [28] O'Grodnick J. S. et al. Determination of benzene, phenol, catechol, and hydroquinone in whole blood of rats and mice //Journal of chromatographic science. – 1983. – T. 21. – №. 7. – C. 289-292.
- [29] Asan A., Isildak I. Determination of major phenolic compounds in water by reversed-phase liquid chromatography after pre-column derivatization with benzoyl chloride //Journal of Chromatography A. – 2003. – T. 988. – №. 1. – C. 145-149.
- [30] Pistonesi M. F. et al. Determination of phenol, resorcinol and hydroquinone in air samples by synchronous fluorescence using partial least-squares (PLS) //Talanta. – 2006. – T. 69. – №. 5. – C. 1265-1268.
- [31] Zhao L. et al. A sensitive chemiluminescence method for determination of hydroquinone and catechol //Sensors. – 2007. – T. 7. – №. 4. – C. 578-588.
- [32] Velmurugan M. et al. Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol //Journal of Colloid and Interface Science. – 2017.
- [33] Li D. W. et al. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers using disposable screen-printed electrode modified by multiwalled carbon nanotubes and gold nanoparticles //Analytical Methods. – 2010. – T. 2. – №. 7. – C. 837-843.
- [34] Ghanem M. A. Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode //Electrochemistry communications. – 2007. – T. 9. – №. 10. – C. 2501-2506.
- [35] Yu J. et al. High sensitive simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous carbon CMK-3 electrode in comparison with multi-walled carbon nanotubes and Vulcan XC-72 carbon electrodes //Electrochimica Acta. – 2009. – T. 54. – №. 3. – C. 984-988.
- [36] Wang S. M., Su W. Y., Cheng S. H. A simultaneous and sensitive determination of hydroquinone and catechol at anodically pretreated screen-printed carbon electrodes //Int J Electrochem Sci. – 2010. – T. 5. – C. 1649-1664.
- [37] Unnikrishnan B., Ru P. L., Chen S. M. Electrochemically synthesized Pt–MnO<sub>2</sub> composite particles for simultaneous determination of catechol and hydroquinone //Sensors and Actuators B: chemical. – 2012. – T. 169. – C. 235-242.
- [38] Bailey S. I., Ritchie I. M. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones //Electrochimica acta. – 1985. – T. 30. – №. 1. – C. 3-12.

- [39] Quan M. et al. Voltammetry of quinones in unbuffered aqueous solution: reassessing the roles of proton transfer and hydrogen bonding in the aqueous electrochemistry of quinones //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129. – №. 42. – С. 12847-12856.
- [40] Guin P. S., Das S., Mandal P. C. Electrochemical reduction of quinones in different media: a review //International Journal of Electrochemistry. – 2011. – Т. 2011.
- [41] Aguilar-Martinez M. et al. Review: hydrogen bond and protonation as modifying factors of the quinone reactivity //Current Organic Chemistry. – 2004. – Т. 8. – №. 17. – С. 1721-1738.
- [42] Wang Y. et al. A kinetic and mechanistic study of the electrochemical oxidation of hydroquinone in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide, [C 2 mim][NTf 2] //Journal of electroanalytical chemistry. – 2011. – Т. 650. – №. 2. – С. 196-204.
- [43] Jing-Jing W., Hong X. I. E., Bao-Kang J. I. N. Investigation on Electrochemical Redox of Hydroquinone-Fourier Transform Infrared Spectroelectrochemistry Techniques //Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Т. 41. – №. 7. – С. 1006-1012.
- [44] Aguilar-Martinez M. et al. Review: hydrogen bond and protonation as modifying factors of the quinone reactivity //Current Organic Chemistry. – 2004. – Т. 8. – №. 17. – С. 1721-1738.
- [45] Eggins B. R., Chambers J. Q. Proton effects in the electrochemistry of the quinone hydroquinone system in aprotic solvents //Journal of The Electrochemical Society. – 1970. – Т. 117. – №. 2. – С. 186-192.
- [46] Gamboa-Valero N. et al. Hydrogen bonding complexes in the quinone-hydroquinone system and the transition to a reversible two-electron transfer mechanism //Electrochimica Acta. – 2016. – Т. 188. – С. 602-610.
- [47] Trammell S. A. et al. Heterogeneous electron transfer of quinone–hydroquinone in alkaline solutions at gold electrode surfaces: Comparison of saturated and unsaturated bridges //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Т. 606. – №. 1. – С. 33-38.
- [48] Б.П. Никольский. Физическая химия. / под редакцией Б.П. Никольского //Л. - Химия. - 1987 г. - 613с.
- [49] Hu S. et al. Electrochemical detection of hydroquinone with a gold nanoparticle and graphene modified carbon ionic liquid electrode //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Т. 168. – С. 27-33.

- [50] Velmurugan M. et al. Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol //Journal of Colloid and Interface Science. – 2017.
- [51] Ji X. et al. Electrode Kinetic Studies of the Hydroquinone– Benzoquinone System and the Reaction between Hydroquinone and Ammonia in Propylene Carbonate: Application to the Indirect Electroanalytical Sensing of Ammonia //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 3. – С. 1496-1504.
- [52] Alligrant T. M., Hackett J. C., Alvarez J. C. Acid/base and hydrogen bonding effects on the proton-coupled electron transfer of quinones and hydroquinones in acetonitrile: Mechanistic investigation by voltammetry, <sup>1</sup>H NMR and computation //Electrochimica Acta. – 2010. – Т. 55. – №. 22. – С. 6507-6516.
- [53] Ермаков С. С. Инверсионная кулонометрия. Теоретические основы и аналитические возможности метода. LAP Lambert Academic Publishing, 2011.
- [54] Drushel H. V., Hallum J. V. The Organic Nature of Carbon Black Surfaces. II. Quinones and Hydroquinones by Coulometry at Controlled Potential //The Journal of Physical Chemistry. – 1958. – Т. 62. – №. 12. – С. 1502-1505.
- [55] Зозуля А.П. Кулонометрический анализ / А.П. Зозуля // Л. - Химия. 1968. – 159 с.
- [56] Meites L. End point location in controlled-potential coulometric analysis //Analytical Chemistry. – 1959. – Т. 31. – №. 7. – С. 1285-1286.
- [57] Meites L. Sub-microgram-scale analysis by coulometry at controlled potential //Analytica Chimica Acta. – 1959. – Т. 20. – С. 456-462.
- [58] Meites L. Background correction in controlled potential coulometric analysis / L. Meites, S.A. Moros // Anal. Chem. - 1959. – V.31. – issue 1. – P. 28-32.
- [59] Stephens F. B. et al. Real-time computer prediction of end points in controlled-potential coulometry //Analytical Chemistry. – 1970. – Т. 42. – №. 7. – С. 764-774.
- [60] Belebentseva M. et al. Interrupted amperometry: An ultrasensitive technique for diffusion current measuring //Electrochimica Acta. – 2016. – Т. 191. – С. 510-515.
- [61] Semenova E. A. et al. Interrupted amperometry on solid electrodes: Determination of hydroquinone and phenol //Journal of Analytical Chemistry. – 2017. – Т. 72. – №. 1. – С. 113-119.



[62] И.М. Яснев. Расширение аналитических возможностей амперометрического и кулонометрического методов определения электрохимически активных органических аналитов: дисс. на соиск. учен. степ. кан. хим. наук (02.00.02) / Яснев Иван Михайлович. – СПб. – 2013. – 116 с.

[63] К. Феттер. Электрохимическая кинетика / К. Феттер // М. - Химия. 1967 г. - 849 с.