

БИОЛОГИЯ И ХИМИЯ

УДК 543.253:543.552:543.426

К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В работе применен комплексный подход, сочетающий методы электрохимии и спектроскопические исследования, для установления механизма электроокисления фенола в щелочном растворе на стеклоуглеродном электроде. Методами циклической вольтамперометрии и спектрофлуориметрии установлено, что реакции электроокисления фенола на стеклоуглеродном электроде в растворе 0,003 М NaOH предшествует химическая реакция ионизации – ХЭ-механизм (химическая – электрохимическая стадия). Доказано, что адсорбированный на поверхности стеклоуглеродного электрода фенолят-ион окисляется с отдачей одного электрона, образуя ионную форму гидрохинона. Ионные формы фенола и гидрохинона в щелочном растворе доказаны спектрофотолуминесцентным методом.

Ключевые слова: вольтамперометрия; фенол; стеклоуглеродный электрод; спектрофотолуминесценция.

Фенол и его производные являются широко распространенными и опасными для человека загрязнителями природных, сточных и питьевых вод, что делает их определение важной и актуальной задачей [1, 2]. Для контроля фенолов в сточных и нормативно-очищенных сточных водах чаще всего применяют гибридные инструментальные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические [3, 4], сорбционно-электрохимические с последующей десорбцией [5, 6] и экстракционно-хроматографические с различным окончанием [7–9]. Известные преимущества вольтамперометрического (ВА) метода – высокая чувствительность и низкая стоимость – делают актуальным его применение для определения органических токсикантов.

В настоящее время существует большое количество сообщений о вариантах определения фенола ВА методом с использованием различных электродов [10–22]. Большинство авторов используют специфические органические вещества, позволяющие концентрировать фенол на поверхности электрода для увеличения чувствительности, либо применяют модифицированные угольно-пастовые электроды [12, 13]. Существующие вольтамперометрические методики определения фенола осложнены процедурами подготовки (модифицирования) рабочих электродов и добавления в фоновый раствор дополнительных реактивов. В зависимости от условий эксперимента – состава и pH фонового раствора, способа предварительного накопления и других факторов – продуктами окисления могут быть полифенолы, хиноны, пирокатехин [17–20]. Механизм электроокисления фенола может быть различным не только для разных фоновых электролитов, но и для разных скоростей сканирования потенциала, при этом число переданных электронов варьируется у разных авторов от 1 до 4 [15–20].

Ранее нами разработана методика вольтамперометрического определения низких концентраций фенола [21] с использованием стеклоуглеродного (СУ) электрода, не требующего дополнительной подготовки к анализу. Механизм реакции и продукты окисления фенола в предложенных условиях не были уста-

новлены. В качестве фона исследованы нейтральные и щелочные растворы, так как растворимость фенола в этих средах гораздо выше. Кроме того, в кислой среде, как отмечено в работах [15, 17–19], происходит образование полимерных пленок на твердых электродах. Оптимальным фоновым электролитом оказался 0,003 М NaOH. Преимущество данного фона в том, что не требуется процедуры предварительной электрохимической обработки электрода в постороннем фоне, достаточно всего 10 с электроокисления после съемки вольтамперной кривой в том же самом фоновом электролите.

В настоящей работе для установления механизма формирования аналитического сигнала фенола мы применили комплексный подход, сочетающий методы электрохимии и спектроскопии. С целью определения продукта электроокисления проведены спектрально-люминесцентные исследования растворов на разных этапах анализа. Спектрально-люминесцентный метод является одним из наиболее чувствительных методов, позволяющих определять флуоресцирующие органические соединения с концентрацией 10^{-6} М и ниже. Во многих случаях по изменениям в спектрах люминесценции после воздействия на среду можно судить о превращениях, которые происходят с веществом в результате электрохимической [22], фотохимической [24] или иной реакции, например окисления, восстановления или разложения.

Экспериментальная часть. Стандартные растворы фенола с концентрацией 100, 10, 1 мг/дм³ готовили из раствора ГСО фенола 1 мг/см³ (№ в Госреестре 7346-96) методом последовательного разбавления. Водный раствор NaOH с концентрацией 0,003 М готовили из исходного 0,6 М раствора, полученного растворением навески щелочи в бидистиллированной воде. Для приготовления рабочих растворов фенола использовали реактивы марки «ч.д.а.» и бидистиллированную воду. Растворы гидрохинона и пирокатехина с концентрацией 2 мг/дм³ для спектрофотолуминесцентного анализа готовили растворением соответствующей навески в бидистиллированной воде или в 0,003 М NaOH.

Электрохимические измерения проводили с помощью вольтамперометрического анализатора типа СТА-1 (ООО ИТМ, г. Томск), совмещенного с персональным компьютером. Прибор оснащен тремя ячейками с возможностью проведения трех параллельных опытов. Циклические вольтамперограммы снимали на анализаторе ТА-7 (ООО «НПЦ Техноаналит», г. Томск). В качестве рабочего электрода использовали СУ-электрод, электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Вспомогательный электрод – стеклоуглеродный.

Спектры возбуждения флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре марки СМ2203 (ЗАО «Солар», г. Минск) с функцией спектрофотометра (спектральный диапазон 200–820 нм, ширина щели 0,1–15 нм, точность установки длины волны 1 нм). Длины волн возбуждения и регистрации флуоресценции подбирали исходя из данных о спектрах поглощения и флуоресценции исходного фенола и его форм, а также предполагаемых продуктов окисления фенола.

Электронно-микроскопические фотографии поверхности электрода получены с помощью оптического микроскопа «Миклид-6» («Ломо», г. Санкт-Петербург) с объективами ахроматической коррекции.

Результаты и их обсуждение. Аналитический сигнал фенола (пик тока его электроокисления) на стеклоуглеродном электроде на фоне 0,003 М раствора NaOH в дифференциальном режиме развертки потенциала (рис. 1) наблюдается при потенциале 0,5–0,6 В.

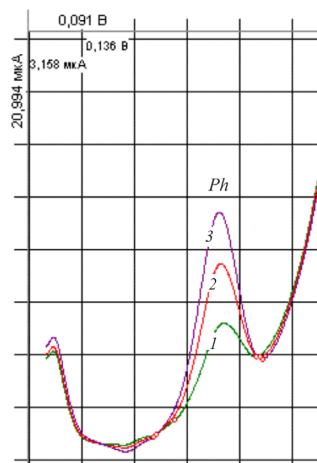


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы на фоне 0,003М NaOH, $E_n = 0,00$ В; $w = 30$ мВ/с; $t_n = 30$ с: 1, 2, 3 – 0,04; 0,08; 0,12 мг/дм³ фенола

Формирование аналитического сигнала фенола происходит при проведении электрохимического накопления при $E_n = 0,0$ В в течение 30 с и последующем анодном растворении в области развертки потенциала от 0,1 В до 0,8 В. Для выяснения, в какой форме фенол накапливается на электроде, исследовано влияние времени и потенциала накопления на ток анодного пика. В результате установлено, что изменение потенциала накопления от –0,4 до +0,4 В мало влияет на величину тока пика, а время накопления

пропорционально увеличивает пик. Однако без накопления также наблюдается анодный пик фенола, что может быть связано с адсорбцией последнего на поверхности электрода. Установлено, что 20–30 с достаточно, чтобы получить четкий и воспроизводимый сигнал фенола на анодной кривой.

Адсорбция подтверждена с помощью электронно-микроскопических фотографий поверхности электрода до- и после накопления фенола на нем (рис. 2, а, б). На фотографиях видно, что адсорбция (яркие пятна) наблюдается в основном на дефектах поверхности электрода.

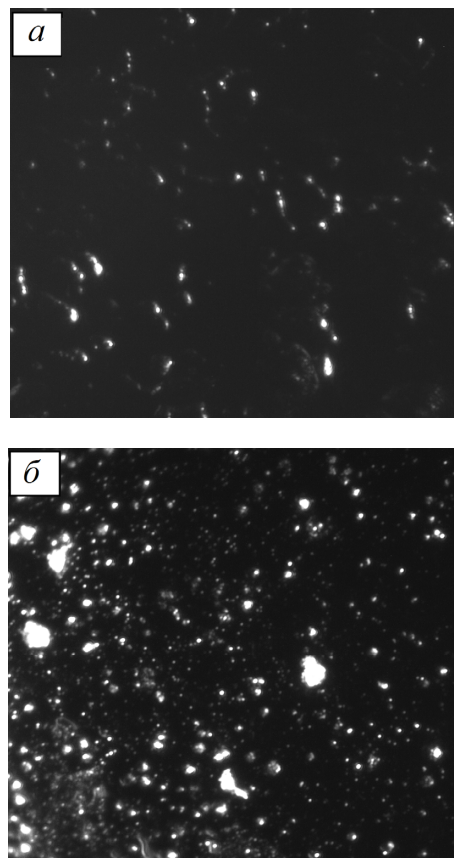


Рис. 2. Оптические фотографии поверхности СУЭ при увеличении 40х/0,65 (крат / числовая апертура) до (а) и после (б) накопления фенола из раствора (2 мг/дм³)

Ток аналитического сигнала прямо пропорционален концентрации фенола в растворе в диапазоне 0,001–1 мг/дм³, причем имеется четкий излом градуировочных графиков для концентраций фенола более 0,1 мг/дм³, полученных при различной скорости развертки потенциала (рис. 3).

Для установления механизма электроокисления и определения числа отданных электронов проведены исследования методом циклической вольтамперометрии. Анодно-катодные вольтамперные кривые снимали для двух концентраций фенола – 0,05 и 0,5 мг/дм³. На анодной кривой в обоих случаях наблюдаются два пика, что свидетельствует в пользу адсорбции фенола на электроде, как интерпретируется авторами [24]. Отсутствие катодного пика в обратной развертке при концентрации фенола в растворе 0,05 мг/дм³ указыва-

ет на необратимость электродного процесса при малых концентрациях фенола в растворе. При концентрации фенола $0,5 \text{ мг/дм}^3$ процесс становится обратимым. Разность потенциалов анодного и катодного пиков составила $0,049 \text{ В}$.

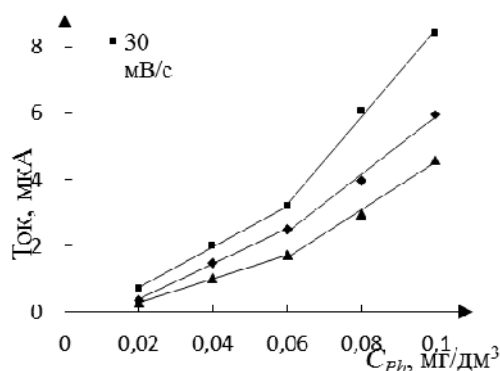


Рис. 3. Зависимость тока пика фенола от концентрации при разных скоростях развертки потенциала

Из известного уравнения для обратимых процессов можно вычислить n – число электронов, участвующих в потенциалоопределяющей реакции [25]:

$$E_{n,a} - E_{n,k} = 0,057/n.$$

В данном случае $n=1,16$ или ~ 1 , следовательно, в реакции участвует один электрон.

В пользу смены механизма реакции окисления фенола при переходе к большим концентрациям свидетельствуют градуировочные зависимости, снятые при различных скоростях развертки потенциала, на которых имеются два линейных участка (рис. 3).

Для изучения механизма электродного процесса, согласно известным приемам [24], исследовано влияние скорости развертки потенциала (w) на ток и потенциал анодного пика фенола в интервале от 5 до 200 мВ/с. Зависимость функции тока $I_p/w^{1/2}$ от скорости изменения потенциала, представленная на рис. 4, а, имеет экспоненциальный характер. Отсутствие линейной зависимости I_p как от w , так и от $w^{1/2}$ свидетельствует о сложном характере анодного окисления фенола, который, по-видимому, включает несколько стадий. Обнаружена необычная зависимость высоты пика фенола от скорости развертки потенциала: с увеличением последней ток пика фенола уменьшается. Это видно также и по градуировочным характеристикам на рис. 3. Экспоненциальный характер зависимости (рис. 4, а) свидетельствует о схеме ХЭ (химическая – электрохимическая стадия). Сдвиг потенциала анодного пика (рис. 4, б) в сторону положительных значений подтверждает необратимый характер процесса при малых концентрациях фенола. В данном случае можно предположить предшествующую медленную химическую реакцию образования фенолят-иона. При увеличении концентрации фенола в растворе скорость химической реакции увеличивается и перестает влиять на скорость переноса заряда к электроду, процесс становится обратимым.

Для выяснения природы продуктов электрохимического окисления фенола в щелочном растворе применили спектрально-люминесцентный метод анализа.

Исследовали ряд модельных растворов: в одном из них накапливали фенол на электроде под действием потенциала (E_n), в другой растворяли полученный продукт при изменении потенциала в положительную область. Так, раствор 1 – $0,003 \text{ М NaOH}$; раствор 2 – раствор фенола с концентрацией 2 мг/дм^3 в $0,003 \text{ М NaOH}$; раствор 3 – «раствор накопления», по составу аналогичен раствору 2, но из которого проводили многократное (не менее 10 раз) электрохимическое выделение фенола на электрод; раствор 4 – «раствор растворения», по составу аналогичен раствору 1, но в который проводили многократное (не менее 10 раз) электрохимическое растворение накопленного на электроде фенола; раствор 5 – по составу аналогичен раствору 2, но в нем прошли все стадии процесса для съемки вольтамперной кривой (накопление и анодное растворение). В последнем растворе должны присутствовать как фенол, так и продукт его окисления.

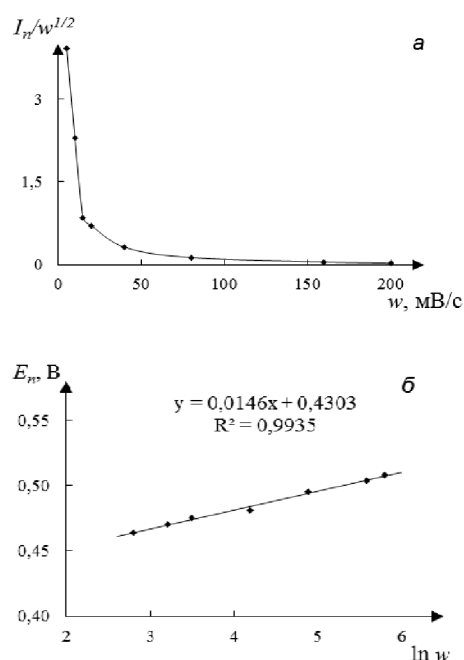


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на функцию тока (а) и на потенциал пика (б) фенола в растворе $0,003 \text{ М NaOH}$, $C_{Ph} = 0,08 \text{ мг/дм}^3$, $E_n = 0,0 \text{ В}$, $t_n = 30 \text{ с}$

Авторами [26] показано, что максимум длинноволновой полосы поглощения (переход $S_0 \rightarrow S_1$) молекулы фенола в водном растворе, где она находится в нейтральной форме, лежит в области 270 нм , максимум электронного перехода $S_0 \rightarrow S_2$ проявляется в области 210 нм , а максимум полосы флуоресценции – в области 296 нм . В сильнощелочном растворе при $\text{pH}=12,5$ фенол находится в форме аниона, спектр поглощения сдвигается на 20 нм в длинноволновую область: переход $S_0 \rightarrow S_1 - 290 \text{ нм}$, $S_0 \rightarrow S_2 - 230 \text{ нм}$ – а спектр флуоресценции – почти на 50 нм в область 345 нм .

В $0,003 \text{ М}$ растворе NaOH ($\text{pH} \sim 11$), используемом в настоящей работе в качестве фона, фенол может присутствовать как в нейтральной, так и в анионной форме, причем преобладает анионная форма, поэтому для оценки продуктов электрохимических превращений нами выбрана длина волны возбуждения 233 нм ,

где поглощение нейтральной формы фенола минимально. На рис. 5, а представлены спектры флуоресценции растворов 2, 4, 5 при длине волны возбуждения 233 нм. Из рисунка видно, что в модельном растворе 2 (фенол в щелочной среде) наблюдаются два пика флуоресценции, которые можно отнести к излучению нейтральной (290–300 нм) и анионной (320–340 нм) форм фенола. Спектр раствора 5 (раствора, прошедшего обе стадии: накопление и растворение в процессе съемки анодного пика фенола) практически аналогичен спектру исходного раствора: пик излучения нейтральной формы фенола совпадает, а пик излучения анионной формы незначительно уменьшается и сдвигается в длинноволновую область.

Идентификация продукта электрохимической реакции проводилась путем сравнения спектра излучения «раствора растворения» (раствор 4) со спектрами модельных растворов гидрохинона (раствор 6) и пирокатехина (раствор 7) в 0,003 М NaOH как возможных продуктов окисления (рис. 5, б) при возбуждении светом с длиной волны 268 нм. Из рис. 5, б видно, что спектр раствора 4 имеет широкую полосу в диапазоне 320–390 нм, связанную с флуоресценцией продукта окисления фенола и совпадающую с полосой коротковолнового излучения гидрохинона в щелочном растворе – 350 нм, в то время как у пирокатехина такой полосы не наблюдается. Эта же полоса проявляется в спектре излучения фенола при возбуждении излучением с длиной волны 233 нм (рис. 5, а, раствор 2). В то же время отметим, что у гидрохинона и пирокатехина в щелочных растворах (рис. 5, б) имеются дополнительные полосы излучения в видимой области спектра (440–510 нм), что говорит об одновременном существовании нескольких форм этих веществ при их растворении в щелочи.

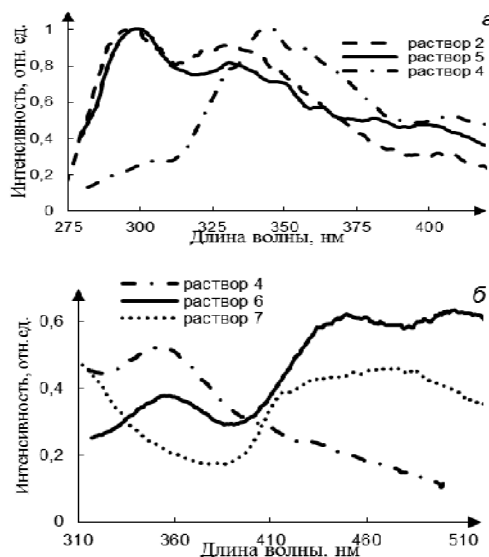


Рис. 5. Спектры флуоресценции исследуемых растворов $\lambda_{\text{возб}} = 233$ нм (а), $\lambda_{\text{возб}} = 268$ нм (б)

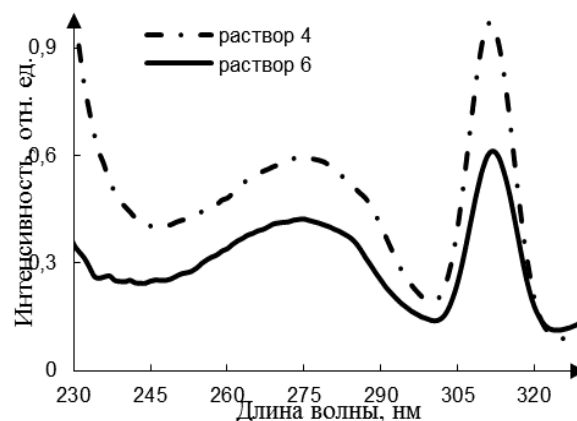


Рис. 6. Спектры возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 350$ нм раствора гидрохинона (раствора 6) и продукта окисления фенола (раствора 4)

Помимо спектров излучения, для дополнительного подтверждения природы образовавшегося продукта сравнили спектры возбуждения флуоресценции раствора 4 и раствора гидрохинона 1 мг/дм³ в 0,003 М NaOH при длине волны регистрации $\lambda_{\text{рег}} = 350$ нм (длина волны свечения продукта электропревращения фенола) (рис. 6). Полное совпадение спектров позволяет заключить, что продуктом электроокисления фенола на СУ-электроде в щелочном растворе является гидрохинон.

Разработанная методика определения фенола использована для анализа нормативно-очищенных сточных вод, в частности водопроводной воды г. Томска. Предварительной пробоподготовки не требовалось. По результатам экспериментальных данных провели оценку показателей точности (правильности, прецизионности) методики измерений с применением метода добавок. Общая погрешность методики измерения массовой концентрации фенола в пробах нормативно-очищенных сточных вод составила 26%.

Таким образом, методами вольтамперометрии и спектрофлуориметрии установлен механизм и продукты реакции электроокисления фенола на стеклоуглеродном электроде в растворе 0,003 М NaOH. Установлено, что в исследуемых условиях реакции электроокисления предшествует химическая реакция ионизации фенола в растворе щелочи.

Доказано, что фенолят-ион адсорбируется на поверхности СУ-электрода, затем окисляется с отдачей одного электрона, образуя ионную форму гидрохинона. Методика определения фенола в предлагаемых условиях в диапазоне концентраций 0,001–0,1 мг/дм³ пригодна для использования в анализе водопроводной воды без предварительной пробоподготовки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vorob'eva T.V., Terletskaia A.V., Kushchevskaya N.F. Standardized and unified methods for determining phenols in natural and drinking waters and main trends of their development // J. of water chemistry and technology. 2007. Vol. 29, № 4. P. 203–213.
2. Подолина Е.А., Грошев Е.Н., Рудаков. О.Б. Экстракционно-инструментальные способы определения фенолов в конденсированных средах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, № 1. С. 72–79.
3. Nukatsuka I., Nakamura S., Watanabe K., Ohzeki K. Determination of phenol in tap water and river water samples by solid-phase spectrophotometry // Analytical Sciences. 2000. Vol. 16, № 3. С. 269–273.

4. Vukovic J., Jurisic Grubescic R., Kremec D., Spaic A. One-step solid-phase uv spectrophotometric method for phenol determination in vaccines: development and quality assessment // J. of Analytical Chemistry. 2013. Vol. 68, № 12. P. 1160.
5. Подоллина Е.А., Харитонова Л.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А. Экстракционное разделение и вольтамперометрическое определение гидрохинона и метола // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 12. С. 9–12.
6. Яснев И.М., Мустя О.В., Аверьякина Е.О., Ермаков С.С. Определение фенола методом прямой переменного-токовой кулонометрии с расчётом полного количества электричества по кулонометрической константе // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 4: Физика. Химия. 2012. № 2. С. 115–119.
7. Korenman Ya.I., Alymova A.T., Vatutina I.V. Determination of phenol and guaiacol in aqueous solutions using extraction-chromatographic preconcentration // J. of Anal. Chem. 2002. Т. 57, № 1. С. 31–34.
8. Hakim F. β -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection // J. of Chromatography A. 2005. Vol. 1087. P. 283–288.
9. Bulatov A.V., Mikhailova E.A., Timofeeva I.I., Moskvina A.L., Moskvina L.N. Determination of the phenol index of water by stepwise injection analysis with offline preconcentration by extraction chromatography // J. Analyt. Chem. 2013. Vol. 68, № 1. P. 15–18.
10. Peng Y., Xu J., Zhao J., Hu S., Hu B. Electrochemical behavior of phenol at acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide // Russian journal of electrochemistry. 2008. Vol. 44, № 2. P. 206–212.
11. Huang W., Zhou D., Liu X., Zheng X. Electrochemical determination of phenol using CTAB-functionalized montmorillonite electrode // Environmental Technology. 2009. Vol. 30, № 7. P. 701–706.
12. Mülazimoğlu I.E., Yilmaz E. Removing of urea and ammonia from petrochemical industries with the objective of reuse, in a pilot scale: Surveying of the methods of waste water treatment // Desalination. 2010. Vol. 256, № 1–3. P. 64–69.
13. Yongde Z., Jinyuan M. The 2.5th order differential voltammetric determination of phenol with a composite carbon paste/polyamide electrode // Analytica Chimica Acta. 1997. Vol. 353, № 1. P. 71–78.
14. Ozdokur K.V., Pelit L., Ertas H., Timur S., Nil Ertas F. Head Space Voltammetry: A Novel Voltammetric Method For Volatile Organics And A Case Study For Phenol // Talanta. 2012. Vol. 98. P. 34–39.
15. Hernandez L., Hernandez P., Velasco V. Carbon felt electrode design: Application to phenol electrochemical analysis by direct oxidation // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2003. Т. 377, № 2. P. 262–266.
16. Hongchao Yi., Kangbing W., Shengshui H., Dafu C. Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants // Talanta. 2001. № 55. P. 1205–1210.
17. Gattrell M., Kirk D. A study of electrochemical passivation during aqueous phenol electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1993. № 4. P. 903–911.
18. Fulian Q., Compton R.G. Laser activated voltammetry: application to the determination of phenol in aqueous solution at a glassy carbon electrode // The Analyst. 2000. Vol. 125, № 3. P. 531–534.
19. Enache T.A., Oliveira-Brett A.M. // J. of Electroanal. Chem. 2011. Vol. 655. P. 9–16.
20. Ускова И. К., Булгакова О.Н. Циклическая вольтамперометрия фенола // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 6. С. 604–609.
21. Алексеев К.В., Баталова В.Н. Разработка методики измерений фенола методом вольтамперометрии в сточных и нормативно-очищенных сточных водах // Вестник Томского государственного университета. 2013. № 370. С. 187–189.
22. Кукурина О.С., Новиков В.Т., Штыкина А.В. Разработка метода глубокого окисления фенолов // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311, № 3. С. 121–124.
23. Светличный В.А., Чайковская О.Н., Базиль О.К., Кухнецова Р.Т., Соколова И.В., Копылова Т.Н., Мешалкин Ю.П. Фотолиз фенола и парахлорфенола при УФ-лазерном возбуждении // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35, № 4. С. 258–264.
24. Scholz F. Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications. 2nd ed. Springer. 359 p. ISBN: 978-3-642-02914-1.
25. Plambeck J.A. Electroanalytical chemistry: basic principles and applications. New York : Chichester. Wiley, 1982. 512 p.
26. Tchaikovskaya O.N., Sokolova I.V., Kuznetsova R.T., Svetlichnyi V.A., Kopylova T.N., Mayer G.V. Fluorescence Investigations of Phenol Phototransformation in Aqueous Solutions // J. of Fluorescence. 2000. Vol. 10, № 4. P. 403–408.

Статья представлена научной редакцией «Биология и химия» 13 мая 2015 г.

THE STUDY OF PHENOL ELECTROOXIDATION IN ALKALINE SOLUTION ON GLASSY CARBON ELECTRODE

Tomsk State University Journal, 2015, 400, 309–314. DOI: 10.17223/15617793/400/50

Alekseenko Kira V. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: chemist_84@mail.ru

Batalova Valentina N. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: batvn@sibmail.com

Keywords: voltammetry; phenol; a glassy carbon electrode; photoluminescence spectroscopy.

Phenol and its derivatives are wide-spread pollutants of natural, waste- and drinking waters that are hazardous for humans; therefore, their determination is an important and urgent task. Hybrid instrumental methods are used to control the content of phenols in waste waters. Nowadays there are many reports on the variants of phenol determination by VA at different electrodes and use of specific organic substances allowing to accumulate phenol at the electrode surface, in order to increase sensitivity, or they use modified coal carbon paste electrodes. The existing voltamperometric techniques used to determine phenol are complicated by procedures of preparation (modification) of working electrodes and implementation of additional, generally rare reagents in background solution. Depending on the experimental conditions (pH, composition of the background solution, method of preliminary accumulation and other factors), the formation of quinones, catechol and other polyphenol oxidation products may be observed. The mechanism of phenol electrooxidation may vary not only for different background electrolytes, but also for different potential scan rates. Previously, the authors developed a method for voltammetric determination of low concentrations of phenol using glassy carbon electrode which does not require additional preparation for analysis. Analytical signal of phenol (peak current of electrooxidation) over glassy carbon electrode in the background of 0.003 M NaOH solution in differential mode is observed at a potential of 0.5–0.6 V. In this research in order to establish a mechanism of phenol electrooxidation in alkaline solution on glassy carbon electrode a complex approach representing a combination of electrochemistry and photoluminescence methods was used. The formation of an analytical signal occurs during the electrochemical accumulation at $E = 0.0$ V for 30 s and subsequent dissolution in the anodic potential sweep from 0.1 to 0.8 V. The anodic peak of phenol is also observed without accumulation, due to the adsorption of it on the electrode surface. This fact is confirmed by electron microscopic photographs of the surface of the electrode before and after phenol accumulation thereon. Solutions at different stages were analyzed by spectral photoluminescence technique. Cyclic voltammetry and spectrofluorometry found that the electrochemical reaction of phenol on the glassy carbon electrode in a solution of 0.003 M NaOH is preceded by a chemical reaction of ionization – CE-mechanism (chemical-electrochemical stage). It is proved that phenolate ion adsorbed on the surface of the glassy carbon electrode is oxidized to return a single electron to form an ionic form of

hydroquinone. Ionic forms of hydroquinone and phenol in an alkaline solution are proved by spectro-photoluminescent method. Methods of determining phenol are suitable for use in the analysis of the tap water in the concentration range of 0.001–0.1 mg/dm³ without prior sample preparation in proposed conditions.

REFERENCES

1. Vorob'eva, T.V., Terletskaia, A.V. & Kushchevskaya, N.F. (2007) Standardized and unified methods for determining phenols in natural and drinking waters and main trends of their development. *J. of Water Chemistry and Technology*. 29:4. pp. 203–213. DOI: 10.3103/S1063455X07040030
2. Podolina, E.A., Groshev, E.N. & Rudakov, O.B. (2011) Extraction instrumental methods of phenols determination in condensed matter. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed Matter and Interphases*. 13:1. pp. 72–79. (In Russian).
3. Nukatsuka, I. et al. (2000) Determination of phenol in tap water and river water samples by solid-phase spectrophotometry. *Analytical Sciences*. 16:3. pp. 269–273.
4. Vukovic, J. et al. (2013) One-step solid-phase UV spectrophotometric method for phenol determination in vaccines: Development and quality assessment. *J. of Analytical Chemistry*. 68:12. pp. 1033–1043. DOI: 10.1134/S1061934813120137
5. Podolina, E.A. et al. (2007) Ekstraktsionnoe razdelenie i vol'tamperometricheskoe opredelenie gidrokhinona i metola [Extraction separation and voltammetric determination of hydroquinone and metol]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 73:12. pp. 9–12.
6. Yasnev, I.M. et al. (2012) Determination of phenol by direct alternating current coulometry calculating total quantity of electricity by coulometric-cons. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 4: Fizika. Khimiya – Vestnik of St. Petersburg State University. Series 4: Physics. Chemistry*. 2. pp. 115–119. (In Russian).
7. Korenman, Ya.I., Alymova, A.T. & Vatutina, I.V. (2002) Determination of phenol and guaiacol in aqueous solutions using extraction-chromatographic preconcentration. *J. of Anal. Chem.* 57:1. pp. 31–34. DOI: 10.1023/A:1013653506790
8. Faraji, H. (2005) β -Cyclodextrin-bonded silica particles as the solid-phase extraction medium for the determination of phenol compounds in water samples followed by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection. *J. of Chromatography A*. 1087. pp. 283–288. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.06.009
9. Bulatov, A.V. et al. (2013) Determination of the phenol index of water by stepwise injection analysis with offline preconcentration by extraction chromatography. *J. Analyt. Chem.* 68:1. pp. 15–18. DOI: 10.1134/S1061934812110032
10. Peng, Y. et al. (2008) Electrochemical behavior of phenol at acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Russian Journal of Electrochemistry*. 44:2. pp. 206–212. DOI: 10.1134/S1023193508020079
11. Huang, W. et al. (2009) Electrochemical determination of phenol using CTAB-functionalized montmorillonite electrode. *Environmental Technology*. 30:7. pp. 701–706. DOI: 10.1080/09593330902894364
12. Mülazimoğlu, I.E. & Yilmaz, E. (2010) Removing of urea and ammonia from petrochemical industries with the objective of reuse, in a pilot scale: Surveying of the methods of waste water treatment. *Desalination*. 256:1–3. pp. 64–69. DOI: 10.1016/j.desal.2010.02.011
13. Yongde, Z. & Jinyuan, M. (1997) The 2.5th order differential voltammetric determination of phenol with a composite carbon paste/polyamide electrode. *Analytica Chimica Acta*. 353:1. pp. 71–78. DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00800-9
14. Ozdokura, K.V. et al. (2012) Head Space Voltammetry: A Novel Voltammetric Method For Volatile Organics And A Case Study For Phenol. *Talanta*. 98. pp. 34–39. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.06.032
15. Hernandez, L., Hernandez, P. & Velasco, V. (2003) Carbon felt electrode design: Application to phenol electrochemical analysis by direct oxidation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 377:2. pp. 262–266. DOI: 10.1007/s00216-003-2022-y
16. Hongchao, Yi. et al. (2001) Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants. *Talanta*. 55. pp. 1205–1210. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00531-8
17. Gattrel, M. & Kirk, D. (1993) A study of electrochemical passivation during aqueous phenol electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* 4. pp. 903–911. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.09.049
18. Fulian, Q. & Compton, R.G. (2000) Laser activated voltammetry: application to the determination of phenol in aqueous solution at a glassy carbon electrode. *The Analyst*. 125:3. pp. 531–534. DOI: 10.2478/BF02475190
19. Enache, T.A. & Oliveira-Brett, A.M. (2011) Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *J. of Electroanal. Chem.* 655. pp. 9–16. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.02.022
20. Uskova, I.K. & Bulgakova, O.N. (2014) Tsiklicheskaya vol'tamperometriya fenola [Cyclic voltammetry of phenol]. *Zhurn. analit. khimii*. 69:6. pp. 604–609.
21. Alekseenko, K.V. & Batalova, V.N. (2013) Development of phenol measurement techniques by voltammetry in waste and regulatory effluents. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*. 370. pp. 187–189. (In Russian).
22. Kukurina, O.S., Novikov, V.T. & Shtykina, A.V. (2007) Razrabotka metoda glubokogo okisleniya fenolov [Development of the method of deep oxidation of phenols]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of Tomsk Polytechnic University*. 311:3. pp. 121–124.
23. Svetlichnyy, V.A. et al. (2001) Fotoliz fenola i parakhlorfenola pri UF-lazernom vzbuzhdenii [The photolysis of phenol and parakhlorfenola under UV laser stimulation]. *Khimiya vysokikh energiy*. 35:4. pp. 258–264.
24. Scholz, F. (ed.) (2010) *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*. 2nd ed. Berlin: Springer.
25. Plambeck, J.A. (1982) *Electroanalytical chemistry: basic principles and applications*. New York: Chichester. Wiley.
26. Tchaikovskaya, O.N. et al. (2000) Fluorescence Investigations of Phenol Phototransformation in Aqueous Solutions. *J. of Fluorescence*. 10:4. pp. 403–408. DOI: 10.1023/A:1009486615346

Received: 13 May 2015