

ХИМИЯ

УДК 543.38

К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ ФЕНОЛА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В СТОЧНЫХ И НОРМАТИВНО-ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1450 «Разработка методик измерений концентрации органических загрязнителей сточных вод методами вольтамперометрии в процессе их фотокаталитического разрушения».

Показана возможность получения аналитического сигнала фенола на стеклоуглеродном электроде и фоне 0,003 М раствора NaOH. В данных условиях наблюдали пик фенола при потенциале 0,52 В. Исследован электродный процесс окисления фенола с помощью циклической вольтамперометрии. Оптимизированы условия эксперимента для определения фенола. Аналитический сигнал окисления фенола линейно зависит от концентрации в диапазоне 0,001–1,0 мг/л при времени накопления 30 с, электролиза потенциал 0,1 В, скорость сканирования 30 мВ/с. Правильность методики была проверена методом «введено – найдено».

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия; фенол; сточные воды.

Многократное увеличение техногенной нагрузки современного общества на окружающую среду делает все более актуальной задачу мониторинга различных загрязнителей в природных, питьевых и сточных водах. При решении экологических проблем одной из основных задач является получение аналитической информации, адекватно описывающей состояние и динамику изменения контролируемых объектов окружающей среды. Качественный и оперативный мониторинг неразрывно связан с созданием возможно более простых лабораторных методов контроля (позволяющих с высокой чувствительностью и точностью контролировать содержание экотоксикантов и обладающих простой пробоподготовкой, экспрессностью выполнения единичного измерения, небольшой стоимостью аппаратуры и возможностью использования метода непосредственно на месте отбора пробы).

Особую опасность представляют органические загрязнители сточных вод. Фенол относится к приоритетным загрязнителям, содержание которых строго регламентируется. ПДК фенола в водоёмах составляет 0,001 мг/л. Фенол широко применяется в коммерческой продукции – в дезинфицирующих средствах, красителях, лаках, пестицидах и консервантах. Он также является основным загрязнителем промышленных вод в фармацевтической промышленности и в производстве бумаги и целлюлозы. В связи с этим чрезвычайно важно разработать эффективный, низкзатратный и надежный метод его определения.

В настоящее время широко используются методы количественного химического анализа содержания органических загрязнителей сточных вод (спектрофотометрия, хроматография и т.д.) с применением дорогостоящего оборудования, дорогих и редких химических реагентов и сложной процедурой пробоподготовки, поэтому встает задача разработки простых и эффективных методов анализа.

К таким методам относятся электрохимические методы анализа, в частности методы вольтамперометрии. Достоинствами современного вольтамперометрического метода являются: относительная простота работы; низкая стоимость; высокая чувствительность; достаточная селективность и экспрессность определения; возможность автоматизации процесса измерения.

Существующие разработанные вольтамперометрические методики анализа органических загрязнителей осложнены процедурами подготовки / изготовления рабочих электродов и добавления в фоновый раствор дополнительных (в основном редких) реактивов.

Для этого необходимо разработать методики вольтамперометрического анализа конкретных органических экотоксикантов с использованием распространенных, не требующих дополнительной и длительной подготовки к анализу электродов (типа стеклоуглеродный, золотографитовый или ртутно-пленочный), простых фоновых электролитов и при этом сохранить чувствительность и селективность анализа и линейность зависимости ток – концентрация в широком диапазоне концентраций.

Материалы и приборы. Стандартные спиртовые растворы фенола готовили из раствора ГСО 1 мг/см³ (№ в Госреестре 7346-96). Раствор 0,06 М щелочи (NaOH) и 0,05М H₂SO₄ путем растворения навески в воде. Все реактивы использовали марки «ч.д.а.». Все растворы готовились на дистиллированной воде. Все электрохимические измерения проводили с помощью вольтамперометрического анализатора типа ТА, совмещенного с персональным компьютером, в стандартной двухэлектродной ячейке (с возможностью работы в трехэлектродной ячейке). В качестве рабочего электрода использовали стандартные стеклоуглеродные электроды с площадью поверхности 9,11 см², золотографитовый электрод. Электродом сравнения служил стандартный хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. При приготовлении электрода, модифицированного золотом, золото наносили на торцевую поверхность электрода электролизом при заданном токе, позволяющем стабилизировать количество золота на электроде независимо от сопротивления электрохимической ячейки. Количество золота на электроде задавалось временем электролиза $t = 180$ с. Электроосаждение золота на электрод проводили из раствора AuCl₃ концентрацией 1 г/л.

Методика анализа. В электрохимическую ячейку наливали отмеренный объем дистиллированной воды (10 мл), добавляли раствор NaOH (концентрация в ячейке

ке 0,003 М). Либо в ячейку наливали 10 мл 0,05 М раствора H_2SO_4 . Регистрировали вольтамперограмму фоновую раствора. Вносили аликвоту стандартного раствора фенола. Регистрировали вольтамперограмму пробы в области потенциалов от 0,1 В до 0,8 В. Пик фенола наблюдали при потенциале 0,5–0,6 В. Скорость развертки потенциала 30 мВ/с. Далее вносили вторую добавку фенола и проводили оценку содержания фенола. Обработку вольтамперометрического сигнала и расчет концентрации прибор проводит в автоматическом режиме.

Результаты и обсуждения. Исследована возможность получения аналитического сигнала фенола на золотом графитовом электроде. В качестве фоновых электролитов

использовали раствор 0,05 М H_2SO_4 . При внесении добавки фенола ($0,25 \text{ мг/дм}^3$) аналитический сигнал не увеличивается в два раза, а уменьшается. Кроме того, золотом графитовый электрод довольно быстро загрязнялся продуктами электроокисления фенола и его приходилось очень часто отмывать и накапливать на него золото.

Для дальнейшей оценки концентрации фенола в водных растворах выбрали условия регистрации его аналитического сигнала на вольтамперной кривой в дифференциальном режиме: фоновый электролит 0,003 М NaOH; стеклоуглеродный индикаторный электрод; анодная развертка потенциала. Вид вольтамперограмм представлен на рис. 1.

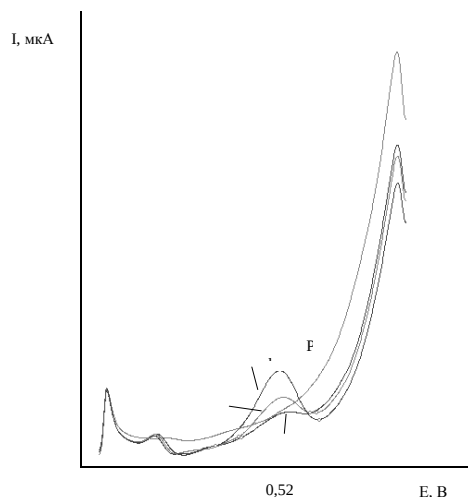


Рис. 1. Вольтамперные зависимости фенола на СУЭ. 1 – фон; 2 – фон+0,02 мг/л C_6H_5OH ; 3 – фон+0,04 мг/л C_6H_5OH ; 4 – фон+0,08 мг/л C_6H_5OH

Как видно из рис. 1, пики фенола симметричны икратно увеличиваются после внесения в электрохимическую ячейку добавки фенола. Стеклоуглеродные электроды хорошо очищались от фенола и продуктов его электроокисления в щелочной среде.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) является одним из доступных методов исследования электродных процессов органических соединений. ЦВА-кривые фенола регистрировали в интервале потенциалов от –0,2 до +0,8 В (анодно-катодный цикл) при скорости развертки 30 мВ/с (рис. 2).

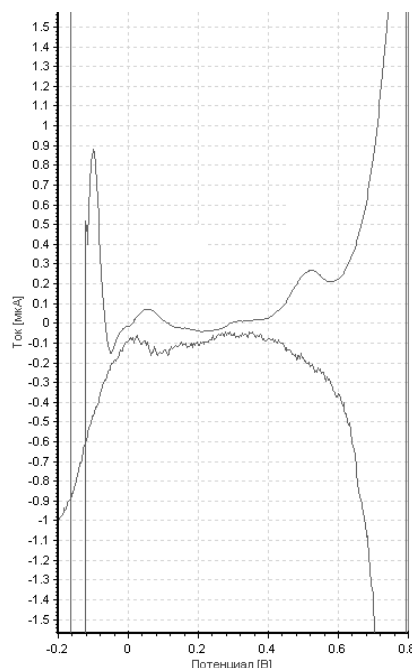


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма фенола в растворе 0,003 М NaOH на стеклоуглеродном электроде, $C_{Ph} = 0,066 \text{ мг/л}$

На ЦВА-кривой наблюдаются два ярко выраженных сигнала при $E_1 = 0,08$ В и $E_2 = 0,56$ В (рис. 2). Пик при $E_2 = 0,56$ В увеличивается от добавки фенола в ячейку. В связи с этим сигнал 2 приняли за аналитический сигнал фенола. Отсутствие на катодной вольтамперограмме сигнала в области потенциалов окисления фенола при анодной развертке потенциала говорит о необратимости электродного процесса формирования анали-

тического сигнала фенола. Характер формирования сигнала при E_1 будет изучаться в дальнейших исследованиях.

Для данных условий съемки вольтамперограмм были изучены основные зависимости: тока пика аналитического сигнала от времени накопления (t_n , с), потенциала электролиза (E , В), скорости развертки (W , мВ/с) и от концентрации фенола (C_{ph} , мг/л).

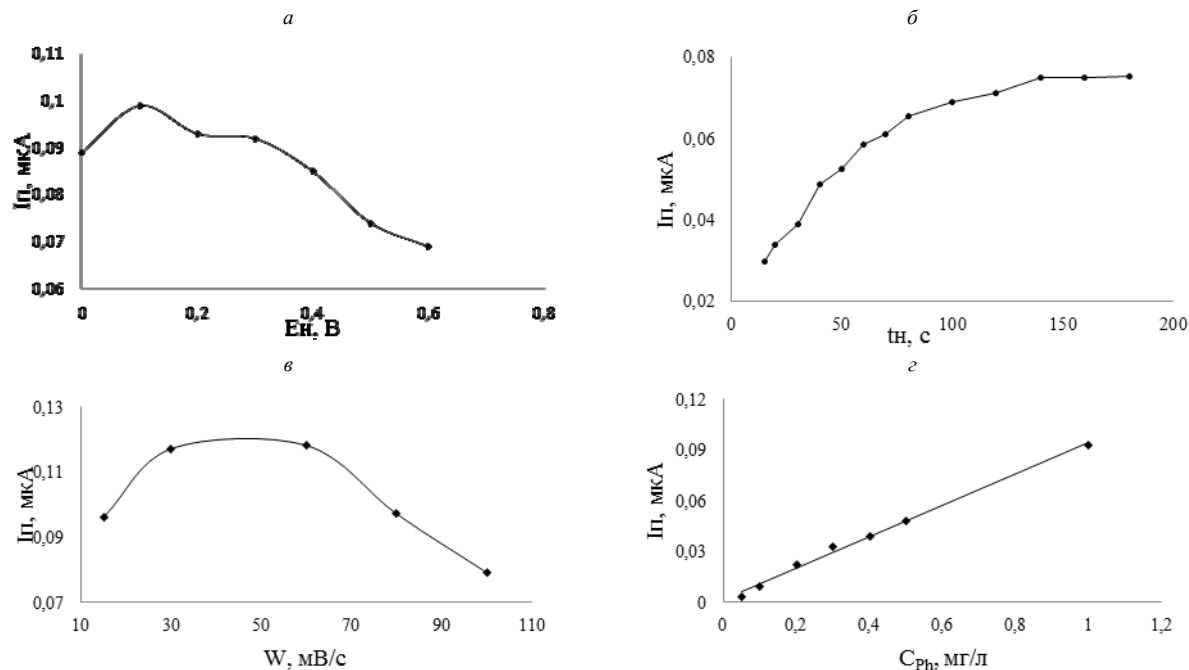


Рис. 3. Основные вольтамперные зависимости тока пика аналитического сигнала фенола: *a* – зависимость от потенциала электролиза; *б* – зависимость от времени электролиза; *в* – зависимость от скорости развертки потенциала; *з* – зависимость от концентрации фенола

Показано, что оптимальным является $E_{нак} = 0,1$ В (рис. 3, *a*), при этом потенциале происходит наибольшая адсорбция фенола. С ростом времени электролиза ток окисления фенола равномерно увеличивается (см. рис. 2, *б*), однако при $t > 100$ с ток пика окисления перестает расти и выходит на предел вследствие насыщения адсорбции фенола на электроде. Зависимость тока пика фенола от концентрации (рис. 3, *з*) имеет линейный вид

в диапазоне концентрации 0,001–1,000 мг/дм³. Уравнение линейной регрессии $I_p(мкА) = 0,0927C_{ph} + 0,0016$ ($R^2 = 0,9946$). Наименьшей определяемой концентрацией является 0,001 мг/л. Ток, протекающий при данной реакции, прямо пропорционален концентрации фенола в растворе. Следовательно, в этом диапазоне возможно определение содержания определяемого вещества по методу добавок.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 13 марта 2013 г.