

ХИМИЯ

УДК 543.38

К.В. Алексеенко, В.Н. Баталова, Г.М. Мокроусов, Д.Н. Мартынова

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследование выполнено при 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».

Получен аналитический сигнал гидразина на стеклоуглеродном электроде в 0,1 М растворе KCl и в 0,002 М растворе NaOH при потенциале +0,4В относительно хлоридсеребряного электрода. Выбраны оптимальные условия: потенциал накопления – 0,2 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с, дифференциальный режим. Диапазон определяемых концентраций гидразина в водных растворах 0,04–1,00 мг/дм³. Методом циклической вольтамперометрии установлен необратимый характер электродного процесса окисления гидразина. Правильность методики проверена методом «введено – найдено». Методика пригодна для контроля за содержанием гидразина в процессах каталитической очистки сточных вод.

Ключевые слова: вольтамперометрия; гидразин; стеклоуглеродный электрод; сточные воды.

Гидразин широко применяется как топливо в ракетных двигателях. Его также используют как полупродукт в производстве ядохимикатов и лекарств, волокон и антиоксидантов, применяют для удаления кислорода из нагревательных систем, как катализатор полимеризации, средство для продувки технологических установок, при нанесении металлических покрытий на стекло и пластик, в фотографии и при газоочистке [1].

Важное значение приобрела проблема предотвращения поступления его в окружающую среду, главным образом со сточными водами. Предельно допустимая концентрация гидразина в воде водоёмов санитарно-бытового пользования принята равной 0,01 мг/дм³. Способы очистки сточных вод от гидразина могут быть основаны на способности его к разложению, окислению и электроокислению [2].

В литературе предложено несколько методов определения гидразина, однако существует необходимость разработки более чувствительных и надёжных методик. Необходим точный и экономичный метод определения гидразина в различных объектах [3]. С этой точки зрения электроаналитические методы являются наиболее перспективными, поскольку для них характерны высокая чувствительность, низкие пределы обнаружения, простота и относительно невысокая стоимость аппаратного оформления, широкая область применения, быстрая приспособляемость к новым объектам анализа. Перечисленные достоинства электроаналитических методов приобретают особое значение, когда речь идёт об охране окружающей среды, невозможной без массового применения инструментальных методов контроля при помощи сети систем мониторинга [4].

Методы электрохимии считаются эффективными для прямого определения гидразина [3]. Известны вольтамперометрические методики его определения на стеклоуглеродных либо угольно-пастовых электродах, модифицированных металлами (золото, платина, палладий, медь, железо, и др.) [5–7]. Они основаны на электрокаталитическом окислении гидразина в присутствии катализаторов, внедрённых в электрод. В каче-

стве модификаторов также используют графитовые нанотрубки [8] и различные органические соединения. Существующие вольтамперометрические методики определения гидразина осложнены процедурами подготовки (модифицирования) рабочих электродов и добавления в фоновый раствор дополнительных (в основном редких) реактивов. Поэтому необходимо было разработать методику вольтамперометрического определения с использованием распространённых, не требующих дополнительной и длительной подготовки к анализу электродов (типа стеклоуглеродный, золото-графитовый) и при этом сохранить чувствительность и селективность анализа.

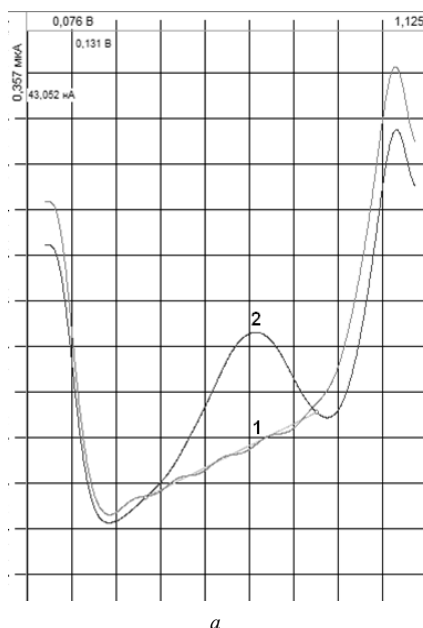
Настоящая работа посвящена выбору условий прямого вольтамперометрического определения гидразина в водных растворах и разработке простого, чувствительного, недорогого и экспрессного метода.

Эксперимент. В качестве индикаторного электрода для определения гидразина был выбран стеклоуглеродный электрод (СУЭ), электродом сравнения – хлоридсеребряный в 3М растворе KCl. В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М раствор хлорида калия и 0,002 М раствор гидроксида натрия. Раствор гидразина сернокислого готовили из соли марки «ч» по ГОСТ 5841-74 с массовой долей основного вещества не менее 98,5%. Вольтамперометрические зависимости в дифференциальном режиме снимали на анализаторе СТА-1 (ООО «ИТМ», Томск) в комплекте с персональным компьютером. Циклические вольтамперные кривые снимали на анализаторе типа ТА-07 (ООО «Томьяналит», Томск) в интегральном режиме.

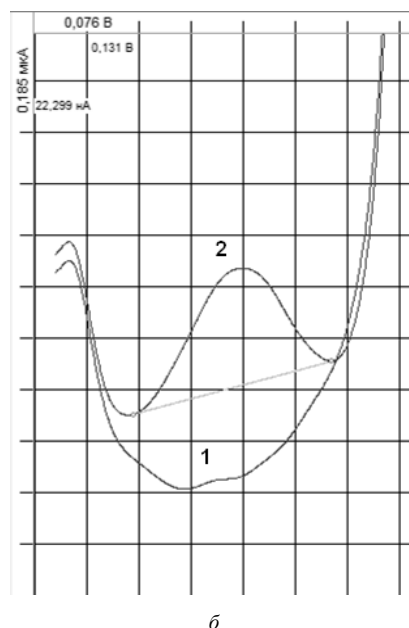
Результаты и обсуждение. В большинстве известных методик определение гидразина проводят в основном в фосфатных буферных растворах с различными значениями pH от 2 до 10. Также используют такие фоновые электролиты, как серная кислота, ацетатный буферный раствор, нитрат калия и др. Нами исследованы в качестве фоновых электролитов 0,1 М раствор хлорида калия и 0,002 М NaOH при вольтамперометрическом определении гидразина на СУЭ.

Аналитический сигнал гидразина на СУЭ наблюдали в области потенциалов 0,3–0,6 В, с предварительным накоплением 10 с при потенциале –0,2 В. Развертку потенциала со скоростью 50 мВ/с проводили в области от

–0,2 до +0,8 В. После серии измерений проводили тщательную очистку рабочего электрода 0,1 М серной кислотой: для этого в ячейку помещали 10 см³ 0,1 М серной кислоты и снимали кривые в режиме фона (рис. 1).



1 – фоновая вольтамперограмма в 0,1М КСl;
2 – 0,08 мг/дм³ N₂H₄



1 – фоновая вольтамперограмма в 0,002 М NaOH;
2 – 0,2 мг/дм³ N₂H₄

Рис. 1. Вольтамперограммы гидразина на СУЭ в фоновых растворах хлорида калия и гидроксида натрия

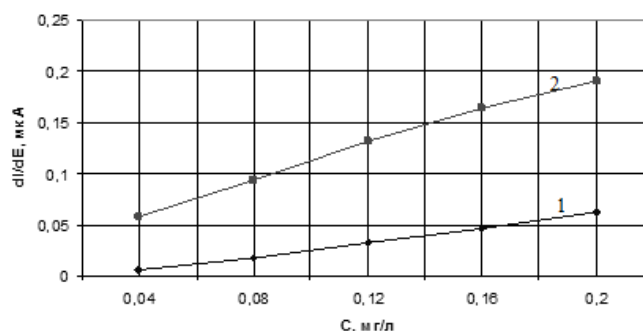
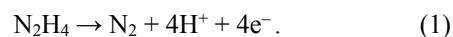


Рис. 2. График зависимости тока аналитического сигнала гидразина от его концентрации в растворе:
1 – для 0,002 М фоновых раствора NaOH; 2 – для 0,1 М фоновых раствора КСl

Получены вольтамперограммы гидразина на обоих фонах. И в том и в другом случае пик гидразина появляется в области 0,4 В, имеет практически симметричную форму (см. рис. 1) и пригоден для количественного определения. Исследовалась зависимость тока пика от концентрации гидразина в растворе (см. рис. 2).

Данная зависимость как для щелочного фона, так и для хлорида калия имеет линейный характер в области концентраций гидразина 0,04–0,2 мг/дм³, что соответствует 10^{–7}–10^{–5} М. Ток пика гидразина прямо пропорционален его концентрации в растворе. Таким образом, в данном диапазоне концентраций возможно определение содержания определяемого вещества по методу добавок на обоих фоновых электролитах. Однако на фоне КСl тангенс угла наклона выше, чем для щелочного фона, следовательно, методика с использованием хлорида калия характеризуется более высокой чувствительностью.

Электрохимическое определение гидразина основано на реакции его электроокисления [9]:



Авторы работы [10] указывают, что процесс электроокисления гидразина на графите необратим и контролируется диффузией гидразина к электроду. Анодное окисление гидразина начинается при потенциале начала адсорбции кислорода и протекает с участием адсорбированного кислорода.

Потенциал электроокисления гидразина зависит от природы материала электрода и состояния его поверхности. Разность потенциалов электроокисления гидразина на разных металлах может достигать 1 В. На углеродных материалах перенапряжение гидразина велико. В статье [11] указывается, что пик гидразина на графитово-эпоксидном композите наблюдался при 0,45 В.

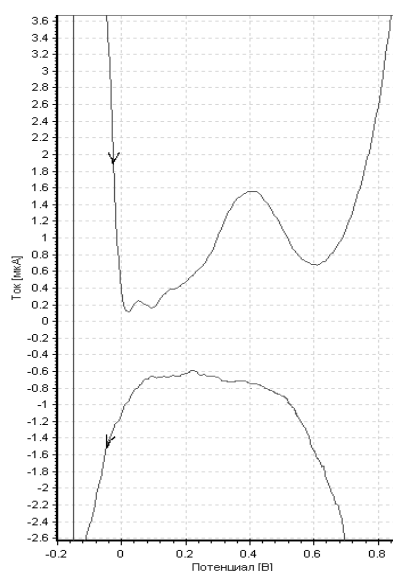


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма гидразина на СУЭ в растворе KCl: $w = 50 \text{ мВ/с}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1 \text{ мг/дм}^3$

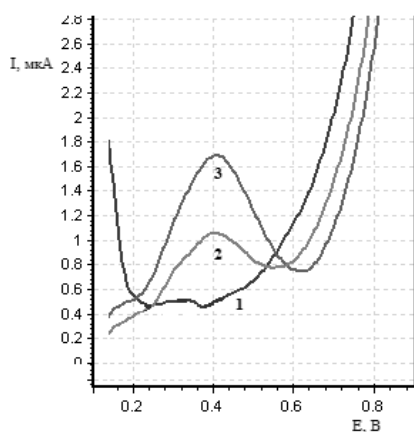


Рис. 4. Вольтамперные зависимости гидразина на СУЭ, $E_n = -0,2 \text{ В}$, $t_n = 10 \text{ с}$. 1 – фон, 0,1 М KCl; 2 – $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$

Для изучения обратимости процесса на СУЭ нами были сняты анодно-катодные циклические вольтамперограммы гидразина в растворе KCl (рис. 3).

Результаты определения гидразина в стандартных растворах ($n = 3$, $P = 0,95$)

Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³
0,6	$0,62 \pm 0,09$
10	9 ± 1
100	98 ± 6

На обратной катодной вольтамперограмме отсутствует сигнал восстановления, что говорит о необратимости электродного процесса окисления гидразина в данных условиях. По-видимому, механизм процесса в выбранных нами условиях совпадает с указанным в работе [9] и заключается в электроокислении гидразина до азота (уравнение (1)), который не способен восстанавливаться на электродах.

Характерные вольтамперные кривые представлены на рис. 4 для диапазона концентраций гидразина 0,02–1,0 мг/дм³. Как видно из рис. 4, аналитический сигнал гидразина симметричен и кратно увеличивается после внесения в электрохимическую ячейку добавки стандартного раствора гидразина. Проведение стадии очистки при потенциале +0,7 В в течение 10 с является достаточным для полной регенерации поверхности стекло-углеродного электрода в щелочной среде и получения воспроизводимого аналитического сигнала.

Проверку правильности методики определения гидразина (см. таблицу) проводили методом «введено – найдено».

Результаты проверки правильности определения гидразина показали, что определение возможно с общей погрешностью методики 15%.

Методика разработана для проведения контроля за содержанием гидразина в растворах после его каталитического разрушения под действием УФ-облучения или озонирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленин К.Н. Гидразин // Соросовский образовательный журнал. 1998. Т. 42, № 5. С. 59–65.
2. Физическая химия гидразина / под ред. А.П. Грекова, В.Я. Веселова. Киев : Наукова думка, 1979. 264 с.
3. Kamyabi M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine using glassy carbon electrode modified with carbon nanotube and terpyridine manganese (II) complex // M. Kamyabi, H. Narimani, H. Monfared. J. Electroanal. Chem. 2010. № 644. P. 67–73.
4. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода [и др.] ; под ред. Е.Я. Неймана. М. : Химия, 1990. 240 с.
5. Md. Abdul Aziz, Abdel-Nasser Kawde Gold nanoparticle-modified graphite pencil electrode for the high-sensitivity detection of hydrazine // Talanta. 2013. Vol. 115. P. 214–221.
6. Li J., Lin X. Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle – polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode // Sensors and Actuators B. 2007. Vol. 126. P. 527–535.
7. Kim S.K., Jeong Y.N., Ahmed M.Sh. et al. Electrocatalytic determination of hydrazine by a glassy carbon electrode modified with PEDOP/MWCNTs–Pd nanoparticles // Sensors and Actuators B. 2011. Vol. 153. P. 246–251.
8. Ensafi A.A., Lotfi M., Karimi-Maleh H. New Modified-Multiwall Carbon Nanotubes Paste Electrode for Electrocatalytic Oxidation and Determination of Hydrazine Using Square Wave Voltammetry // Chin. J. Catal. 2012. Vol. 33. P. 487–493.
9. Audrieth L.F., Ogg B.A. The chemistry of hydrazine. New York : Research Associate University of Illinois, 1951. 237 с.
10. Коровин Н.В. Гидразин. М. : Химия, 1980. 272 с.
11. Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Кириушов В.Н. Электрохимическое поведение гидразина на механически обновляемых твёрдых электродах // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63, № 10. С. 1091–1096.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 9 сентября 2013 г.