

УДК 543.253

И. К. УСКОВА,  
П. Д. ХАЛФИНА, Е. А. ЛЕВКОВИЧ**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ДИНИТРОФЕНОЛОВ И ФЕНОЛА  
ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия*

Изучено электрохимическое поведение 2,4-динитрофенола (ДНФ) и 2,5-динитрофенола на модифицированных стеклоуглеродных электродах в различных фоновых электролитах индивидуально, при раздельном или совместном присутствии и при наличии фенола. Показано влияние природы фонового электролита на аналитический сигнал 2,4- и 2,5-динитрофенолов и выявлены преимущества использования в качестве фонового электролита ацетатного буферного раствора. Установлены интервалы линейной зависимости на вольтамперных (ВАМ) кривых тока пиков обоих динитрофенолов от их концентрации в растворе. Определено влияние последовательности введения 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ в раствор на появление аналитических сигналов, количество, положение и величину пиков на ВАМ-кривых. Определены соотношения концентраций, позволяющие идентифицировать 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ при совместном присутствии. Установлено, что введение фенола позволяет получить раздельные измеряемые пики фенола, 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на ВАМ-кривых.

The electrochemical behavior of 2,4-dinitrophenol (DNF) and 2,5-dinitrophenol on the modified glassy carbon electrode in different background electrolytes under their separate and joint presence and at the phenol availability has been studied. The influence of the nature of the background electrolyte on analytical signals of 2,4- and 2,5-dinitrophenols has been shown and the advantages of the usage of acetate buffer solution as background electrolyte have been revealed. The intervals of a linear dependence between the currents in maximums in voltammetric (VAM) curves of both DNFs and their concentration in the solution have been determined. The effect of the sequence of 2,4- and 2,5-DNFs introduction into the solution on the appearance of analytical signals, the quantity, location and magnitude of peaks on the VAM curves has been discovered. The ratio of 2,4-DNF and 2,5-DNF in solutions providing their identification under their joint presence has been evaluated. It was shown that phenol introduction provides obtaining measurable isolated peaks of phenol, 2,4-DNP and 2,5-DNP on the VAM curves.

*Ключевые слова:* фенол; 2,4- и 2,5-динитрофенолы; стеклоуглеродные электроды; модификация поверхности; вольтамперометрия.

*Keyword:* phenol; 2,4- and 2,5-dinitrophenols; glassy carbon electrodes; surface modification; voltammetry.

Одним из наиболее опасных и распространенных загрязнений природной среды является фенол, а также его алкильные гомологи, хлор- и нитропроизводные фенола. Препараты на основе фенола широко используются практически во всех областях промышленности и народного хозяйства. Предельно допустимая концентрация фенола в местах водопользования составляет  $1 \text{ мкг/дм}^3$ , а суммарное содержание фенола и его производных должно быть не более  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ . В России ПДК нитрофенолов в 200–500 раз больше, чем фенола [1]. Прямое определение нитрофенолов на уровне ПДК часто осложнено недостаточной чувствительностью методов анализа. Для снижения нижней границы чувствительности определения нитрофенолов в водах применяются комбинированные варианты разделения и концентрирования, что приводит к увеличению временных затрат, усложнению и удорожанию анализа. Вольтамперометрический метод анализа позволяет определять фенол и нитрофенолы на уровне ПДК без предварительного концентрирования. Для определения нитрофенолов предлагается метод вольтамперометрии с использованием стеклоуглеродных электродов (СУЭ) на фоне диметилформамида в присутствии перхлората натрия [2], циклической вольтамперометрии на модифицированном наночастицами золота СУЭ [3] и Au-электроде, модифицированном ZnO и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4]. Изучено вольтамперометрическое (ВАМ) поведение 2,4- и 2,5-динитрофенола (ДНФ) на угольно-пастовых электродах (УПЭ), модифицированных полимерными сорбентами серии Порапак. При проведении вольтамперометрических исследований после накопления на УПЭ исследуемые динитросоединения восстанавливаются с образованием двух четких пиков от  $-0,01$  до  $-0,65 \text{ В}$  в зависимости от природы заместителей и их взаимного расположения в ядре [5, 6]. Однако изготовление УПЭ с воспроизводимыми характеристиками достаточно сложно и трудоемко. Для исследования поведения фенола вольтамперометрическим методом применяются также электрохимически модифицированные стеклоуглеродные электроды (СУЭ), что позволяет регистрировать аналитический сигнал фенола на уровне ПДК [7, 8].

Настоящая работа посвящена изучению электрохимического поведения модифицированного стеклоуглеродного электрода в растворах 2,5-динитрофенола и 2,4-динитрофенола для выяснения возможности и условий их аналитического определения.

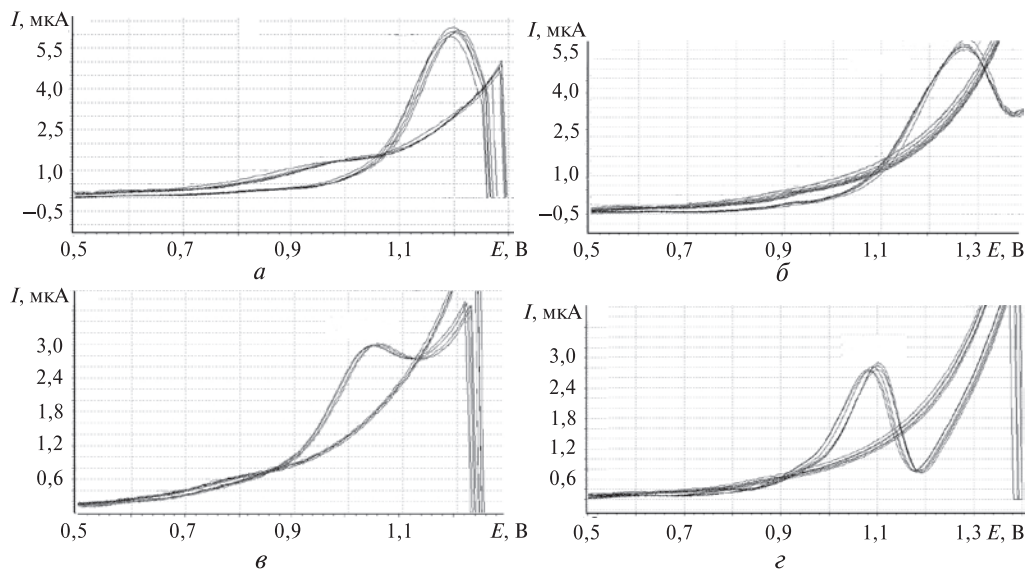
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Количественное определение ДНФ проводили на «Анализаторе вольтамперометрическом ТА-4», представляющем собой комплекс из вольтамперометрического прибора и IBM – совместного персонального компьютера с установленным пакетом программ ТА-4. Для ВАМ-исследований применяли трехэлектродную ячейку, состоящую из идентичных электрохимически модифицированных стержневых стеклоуглеродных электродов. Электрохимическую обработку СУЭ проводили в течение 30 с стабилизированным током с помощью внешнего источника тока в водном  $0,1$  растворе М КОН с добавлением ацетона в объемном соотношении  $19 : 1$  [4].

В качестве фонового раствора использовали 0,2 М раствор  $K_2HPO_4$  и раствор ацетатного буфера (рН 4,5). Потенциал накопления  $E_{\text{нак}} = 0,0$  В, время накопления  $\tau_{\text{нак}} = 100$  с. Стандартные растворы 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ готовили по точной навеске из 97 масс. % порошка растворением в этаноле, стандартные растворы фенола – разбавлением этанолом из Государственного стандартного образца 7270-96 с аттестованным значением массовой концентрации фенола  $1,00 \text{ мг/см}^3$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании в качестве фонового электролита ацетатного буферного раствора наблюдается фоновая кривая без пиков с рабочей областью потенциалов от  $-0,1$  до  $+1,5$  В. В растворе гидрофосфата калия рабочая область потенциалов сужается и составляет от  $-0,1$  до  $+1,3$  В. Вид ВАМ-кривых приведен на рис. 1.



*Рис. 1.* Вид вольтамперных кривых, иллюстрирующих поведение электрохимически модифицированных СУЭ в растворах динитрофенолов: *a, в* – фосфатный буферный раствор, *б, г* – ацетатный буферный раствор; *a, б* – 2,4-ДНФ; *в, г* – 2,5-ДНФ

При введении стандартного раствора 2,4-ДНФ в растворы фоновых электролитов на вольтамперных кривых наблюдается аналитический сигнал в виде пика ( $E_{2,4\text{-ДНФ}} = 1,250 \pm 0,150$  В), величина которого возрастает при увеличении концентрации 2,4-ДНФ. Зависимость тока пика от концентрации линейна в интервале концентраций  $c = (0,5-4,0) \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

При введении стандартного раствора 2,5-ДНФ в растворы фоновых электролитов на вольтамперных кривых наблюдается аналитический сигнал в виде пика ( $E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1,100 \pm 0,110$  В), величина которого возрастает при увеличении концентрации 2,5-ДНФ. Зависимость тока пика от концентрации линейна в интервале концентраций  $C = (0,5-4,0) \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Учитывая сложности измерения аналитического сигнала в фосфатном фоновом электролите, дальнейшие исследования проводили с использованием ацетатного буферного раствора.

Изучено взаимное влияние динитрофенолов и фенола при их совместном присутствии на вид ВАМ-кривых. Добавление к ацетатному буферному раствору смеси 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ в соотношении 1 : 1 приводит к образованию суммарного широкого пика без выраженных вершин на ВАМ-кривой ( $E = 1,100$  В). При увеличении концентрации 2,4-ДНФ до соотношения 3 : 1 наблюдается разделение вершин пиков, однако аналитический сигнал трудноизмерим.

Введение фенола в смешанный раствор позволяет получить отдельные измеряемые пики фенола, 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ на вольтамперной кривой. Так, при добавлении фенола к  $2,0 \cdot 10^{-5}$  М раствору 2,5-ДНФ (при соизмеримой концентрации веществ) на ВАМ-кривых наблюдается два отдельных пика при потенциалах  $E_{\text{Ф}} = 0,690$  В и  $E_{2,5\text{-ДНФ}} = 1,120$  В (рис. 2, а). Увеличение концентрации фенола в десять раз не оказывает влияния на положение пика ДНФ ( $E = 1,110 \pm 0,010$  В), при этом величина пика ДНФ уменьшается ~ на 18 %. Дальнейшее увеличение концентрации фенола приводит к резкому уменьшению тока пика ДНФ, что, скорее всего, связано с заполнением активной поверхности СУЭ.

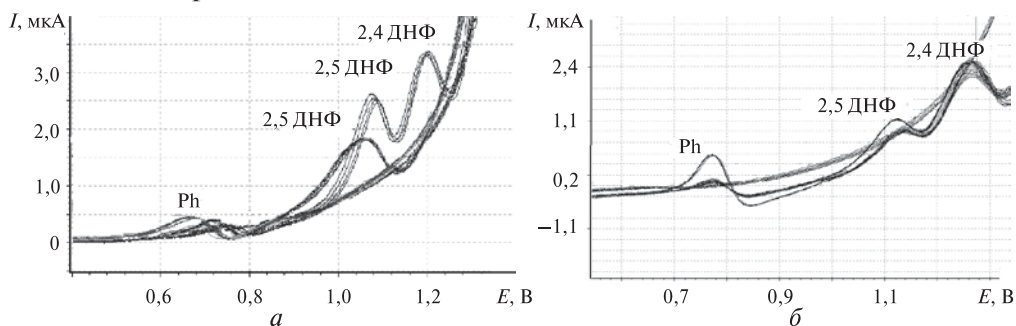


Рис. 2. ВАМ-кривые, иллюстрирующие поведение электрохимически модифицированного СУЭ в растворах фенола и динитрофенолов при совместном присутствии:  
а – введение фенола в смешанный раствор динитрофенолов;  
б – обратный порядок введения растворов

Последовательность введения анализируемых веществ (фенол, 2,5-ДНФ, 2,4-ДНФ) в раствор влияет на вид аналитических сигналов. Так, введение стандартного раствора 2,5-ДНФ в раствор, содержащий фенол, приводит

к образованию двух пиков при потенциалах  $E_{\Phi} = 0,720$  В и  $E_{2,5\text{-днФ}} = 1,040$  В на ВАМ-кривой (рис. 2, б). При этом пик фенола смещается в анодную область на  $\sim 0,07$  В и уменьшается величина пика. Добавление стандартного раствора 2,4-ДНФ к такой системе приводит к появлению на ВАМ-кривой пика фенола  $E_{\Phi} = 0,740$  В и суммарного пика динитрофенолов с разделенными вершинами  $E_{2,5\text{-днФ}} = 1,080$  В и  $E_{2,4\text{-днФ}} = 1,200$  В (рис. 2, б).

При одновременном введении фенола и динитрофенолов в фоновый раствор на ВАМ-кривой наблюдается три отдельных измеряемых пика с явно выраженными вершинами, дальнейшее добавление фенола незначительно влияет на параметры аналитических сигналов динитрофенолов (см. рис. 2, б). Концентрации компонентов, их соотношение в исследуемом растворе и потенциалы пиков приведены в таблице.

**Характеристики вольтамперометрического определения фенола и динитрофенолов при совместном присутствии**

Вещество	Концентрация фенола, М	Потенциалы пиков, В	Соотношение концентраций
Фенол	$1,02 \cdot 10^6$	0,670	
Фенол 2,5-ДНФ	$1,81 \cdot 10^6$	0,730 1,050	1 : 2
Фенол 2,5-ДНФ 2,4-ДНФ	$5,43 \cdot 10^6$	0,720 1,080 1,280	1 : 2 : 6

Результаты свидетельствуют, что последовательность введения растворов фенола и динитрофенолов в ацетатный буфер влияет на положение пиков на вольтамперограммах, что связано с различной способностью электрохимически модифицированного электрода адсорбировать анализируемые вещества.

## ВЫВОДЫ

1. Показана перспективность использования электрохимически модифицированного СУЭ для вольтамперометрического исследования поведения фенола и динитрофенолов в водных растворах, содержащих ацетатный буферный раствор в качестве фонового электролита.

2. Выявлено, что введение фенола в растворы динитрофенолов обеспечивает появление на вольтамперограммах отдельных пиков, принадлежащих фенолу и каждому из его изученных производных. В отсутствие фенола пики плохо разделяются.

3. Определено, что последовательность введения растворов фенола и динитрофенолов в ацетатный буфер влияет на положение пиков на вольтампе-

рограммах, что связано с различной адсорбционной способностью электрохимически модифицированного электрода к анализируемому веществу.

4. Найдены условия регистрации пиков 2,4-ДНФ и 2,5-ДНФ (электрохимически модифицированный СУЭ, фоновый электролит – ацетатный буферный раствор, интервал потенциалов регистрации ВАМ-кривых от  $-0,1$  до  $+1,5$  В, добавление фенола в соотношении 1 : 2).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Митрюшкин К. П. [и др.]. Справочник по охране природы / под ред. К. П. Митрюшкина. М. : Лесная пром-сть, 1980.
2. Конарев А. А. Пат. 2159424 РФ: МПК G01N27/48, № 98123445/28 ; дата публ. : 20.11.2000.
3. Lin Chu, Lu Han, Xiaoli Zhang. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode // J. Appl. Electrochem. 2011. Vol. 41. P. 687–694.
4. Kulvinder Singh, Appanjeet Kaur, Ahmad Umar [et al.]. A comparison on the performance of zinc oxide and hematite nanoparticles for highly selective and sensitive detection of para-nitrophenol // J. Appl. Electrochem. 2015. Vol. 45. P. 253–261.
5. Сапельникова С. В., Кузьмина Н. В., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х. Концентрирование нитросоединений при вольтамперометрическом определении на угольных пастовых электродах // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 5. С. 532–537.
6. Кузьмина Н. В., Сапельникова С. В., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х. Механизм накопления ароматических нитросоединений в объеме угольно-пастового // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы II Всерос. науч. конф. Томск, 2002. С. 123–125.
7. Ускова И. К., Булгакова О. Н. Циклическая вольтамперометрия фенола // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69, № 6. С. 604–609.
8. Ускова И. К., Булгакова О. Н. Изучение условий вольтамперометрического определения фенола на уровне ПДК // Вестн. Кемеров. гос. ун-та. 2014. Т. 58, № 2. С. 226–231.

Поступила в редакцию 01.12.2014