

Е.Д. Першина К.А. Каздобин, А.А. Полийчук, В.В. Коханенко

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ
В ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ**

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского,
НАН Украины, г. Киев
kazdobin@

Определены концентрации пероксида водорода в динамических (проточных) электролитах и суспензионных системах методами потенциометрического редокс-титрования и циклической вольтамперометрии. Показана возможность количественного определения H_2O_2 до концентрации $\approx 10^{-6}$ М с применением микроэлектродов, поляризуемых в режиме конвективной диффузии, в вольтамперометрии и математической обработки результатов микропотенциометрического титрования. Установлено влияние гидрофобности поверхности реактора на концентрацию образующегося H_2O_2 , требующее учета в микроанализе.

Ключевые слова: гидрофобность, конвективная диффузия, пероксид водорода, поверхность, стационарный потенциал, суспензия бентонита.

Введение. Современные технологии получения пероксида водорода *in situ* предполагают наличие воды, суспензии катализатора, редокс-пары, донора протона, стабилизатора и динамического режима [1]. Остальные факторы только усиливают ту или иную компоненту реакционной системы [2]. Для контроля этого влияния требуются экспресс-методы определения содержания H_2O_2 , обладающие высокой чувствительностью и малым временем отклика. С учетом его высокой реакционной активности разработан широкий спектр методов, среди которых титриметрия [3], спектрофотометрия [4], хемилюминесценция [5], флуориметрия [6], хроматография [7], а также электрохимические методы [8, 9]. Последние являются предпочтительными ввиду их простоты, низкой стоимости, высокой чувствительности и селективности [10 – 16]. Такие электрохимические методы, как циклическая вольтамперометрия (ЦВА), вольтамперометрия с линейной разверт-

кой потенциала и дифференциальная импульсная вольтамперометрия используются для тестирования и создания систем новых биосенсоров H_2O_2 [17]. Большая роль в электрохимическом определении H_2O_2 отводится модификации электродов, в частности наночастицами полупроводников (графит, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана и др.) в сочетании с органическими полимерами или ферментами, чувствительными к H_2O_2 [8, 10 – 13, 18, 19]. Кроме прямых электрохимических методов, в аналитическом контроле H_2O_2 достаточно широко применяются методы потенциометрического редокс-титрования, которые позволяют с высокой точностью определять концентрацию H_2O_2 в водных средах с использованием различных титрантов, обладающих редокс-активностью [20]. Наиболее перспективными считаются методы потенциометрического титрования, сочетающие несколько физико-химических приемов, в частности кинетическое потенциометрическое титрование, базирующееся на реакции каталитического распада H_2O_2 в воде в присутствии гидроксид-ионов. Такое сочетание позволяет не только определять концентрации H_2O_2 в широком диапазоне (17,75 М – 0,001 мМ), но и проводить дифференцированное определение количества H_2O_2 в присутствии органической фазы [21, 22]. Однако все существующие методы контроля H_2O_2 позволяют определить лишь остаточную концентрацию без учета особенностей его образования непосредственно в реакционной системе.

Ранее нами была показана возможность генерации H_2O_2 на поверхности раздела фаз электролит – растворенный кислород – алюмосиликат [23].

Цель данной работы – исследование возможности непосредственного определения H_2O_2 (in situ) в указанных системах с использованием микроэлектродов, поляризуемых в режиме конвективной диффузии, в циклической вольтамперометрии. Для проверки правильности определения использовали метод потенциометрического редокс-титрования.

Методика эксперимента. Опыты проводили в статическом (без потока) и динамическом режимах (скорость потока соответственно 5 и 12,5 см/с). Измерения выполняли с использованием пластиковой (гидрофобной) и стеклянной (гидрофильной) ячеек в следующих системах: дистиллированная вода; 0,5%-ные суспензии природного и модифицированного фосфат-ионами бентонита. Стандартизацию областей потенциалов вольтамперных кривых проводили по раствору H_2O_2 в диапазоне концентраций $1 - 10^{-6}$ М.

Растворы готовили на бидистиллированной воде ($R = 17,6 \text{ МОм/см}^2$), дополнительно очищенной от органических и неорганических примесей на трековом мембранном фильтре Nerox™. Растворы H_2O_2 ("Fisher Scientific", 3 объем. %) готовили разведением непосредственно в электрохимической ячейке. Статистическую обработку значений концентраций H_2O_2 проводили из пяти параллельных серий, содержащих 11 независимых результатов измерений. pH определяли на лабораторном иономере И-160 М с хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) и стеклянным (ЭС-1) электродами.

Область потенциалов реакций пероксида водорода и предельных токов определяли методом ЦВА на электрохимическом модуле Autolab-30 ("Ekochemie BV", Нидерланды). На ячейку с заданной программой подавали потенциал, значение которого превышало стационарное на 1 В с последующим снижением до 0,6 В. Запись вольтамперограмм проводили в статических и динамических режимах со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод. В динамическом режиме через ячейку прокачивали рабочий раствор со скоростью потока 5 см/с.

Концентрацию H_2O_2 определяли двумя независимыми электрохимическими методами, а именно:

– путем интегрирования пиков вольтамперных кривых в интервале потенциалов реакций H_2O_2 0,6 – 1,2 В с учетом закономерностей конвективной диффузии по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{\delta i}{zFD}, \quad (1)$$

где $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – концентрация H_2O_2 , М; δ – толщина диффузионного слоя, равная $1,5 \cdot 10^{-3}$ см [24]; D – коэффициент диффузии H_2O_2 , равный $8,7 \cdot 10^{-5}$ см²/с [25]; $z = 2$ – число электронов; F – постоянная Фарадея, i – плотность тока. Толщину диффузионного слоя δ определяли по эталонной системе, содержащей ионы меди, и из предположения, что скорость стесненного обтекания микроэлектрода равна таковой частицы слоя. Тогда соответствующие ему величины предельных токов i_{mf} связаны с толщиной диффузионного слоя соотношением

$$i_{mf} = zFC_0D/\delta, \quad (2)$$

следовательно,

$$\delta = zFC_0D/i_{mf}. \quad (3)$$

Калибровочный график зависимости концентрации H_2O_2 от величины предельных токов строили на основании метода добавок с использованием полулогарифмических координат;

– потенциометрическим редокс-титрованием на микробюретке объемом 2 см^3 (с ошибкой измерения $\pm 0,002 \text{ см}^3$) проводили альтернативный контроль содержания H_2O_2 . Титрантом служил свежеприготовленный раствор KMnO_4 (10^{-6} М), стандартизированный по фиксаналу щавелевой кислоты. Значения потенциала суспензионной системы фиксировали редокс-датчиком Waterproof ORP-200 HM ("Digital" USA) с ошибкой измерения $\pm 2 \text{ мВ}$. Кривые титрования рассчитывали в координатах $\Delta^2 E$, $\text{мВ}/\Delta V^2$, см^3 . Результаты титрования стандартизировали по водному раствору H_2O_2 с заданной концентрацией.

Концентрацию H_2O_2 рассчитывали в виде

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{пробы}}} 1000, \quad (4)$$

где C_{KMnO_4} – концентрация перманганата калия, моль/дм³; V_{KMnO_4} – объем титранта, см³; $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, см³.

Вид типичной кривой микропотенциометрического редокс-титрования стандартного раствора H_2O_2 в бидистиллированной воде приведен на рис. 1. Достоверный предел микропотенциометрического обнаружения H_2O_2 составил $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ М}$.

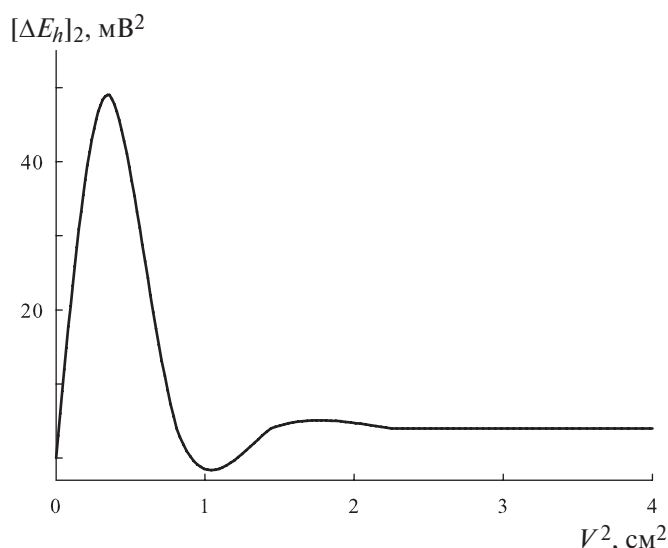


Рис. 1. Потенциометрическое титрование H_2O_2 ($C = 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ М}$) с использованием редокс-датчика в тест-системе.

Результаты и их обсуждение. С целью уточнения диапазона потенциалов электрохимических превращений пероксида водорода проведен эксперимент с использованием метода добавок известных концентраций H_2O_2 в измерительную ячейку. При помощи указанного метода подтверждена правильность выбора области потенциалов $0,6 \div -1,2$ В для контроля содержания пероксида водорода, а также обнаружено наличие пропорциональной зависимости величин логарифмов предельных токов от концентрации H_2O_2 в динамических режимах (рис. 2, 3). Установлено, что значения предельных токов зависят от режимов измерения и характера поступления кислорода в измерительную ячейку в динамическом режиме. В статических режимах подобная зависимость не наблюдалась (табл. 1). Наличие зависимостей в тест-системах с известным содержанием пероксида водорода (см. рис. 2, 3), к которым возможно применение регрессионного анализа, позволяет использовать метод ЦВА для определения низких концентраций H_2O_2 в динамических режимах.

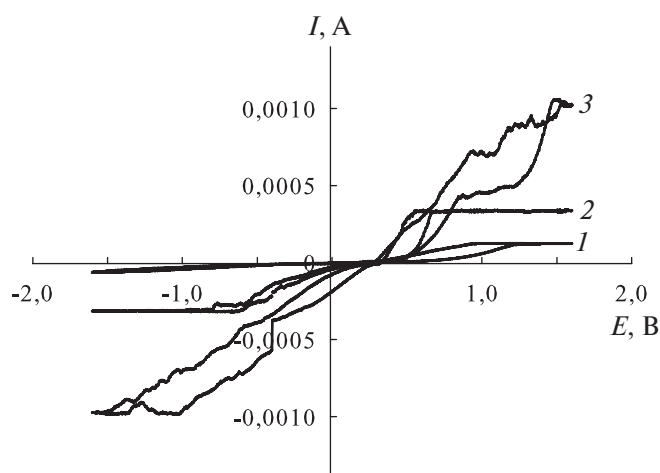


Рис. 2. Циклическая вольтамперометрия водных растворов H_2O_2 , M : 1 (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3). Скорость потока – 6 см/с.

Введение в воду суспензии слоистого алюмосиликата (суспензионной компоненты) повышает электропроводность системы, абсолютные значения предельных токов и смещает потенциалы в анодную область, что обусловлено изменением кинематической вязкости на границе раздела фаз. Присутствие дополнительного силового поля создает концентрационный градиент, который позволяет удерживать

носитель заряда в узком приповерхностном слое. Избыток плотности заряда и приводит к смещению стационарных потенциалов системы в анодную область с одновременным возрастанием предельных токов.

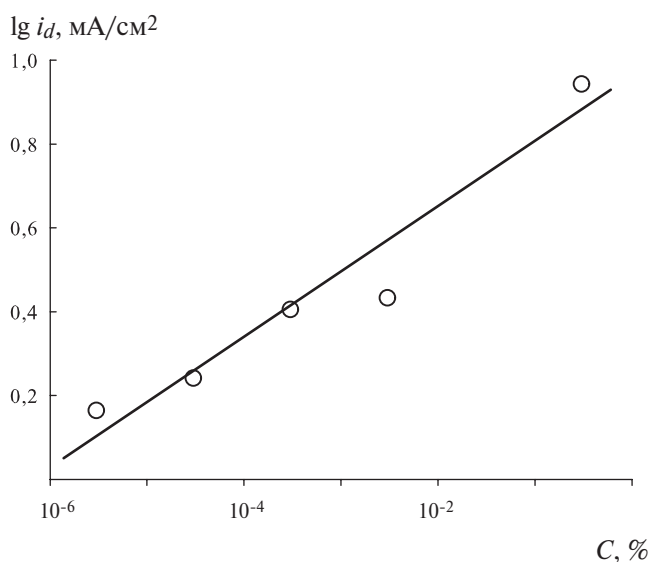


Рис. 3. Зависимость предельного тока от концентрации H_2O_2 , М.

Таблица 1. Оценка концентраций пероксида водорода в исследованных системах

Система	Режим эксперимента	Предельный ток, mA/cm ²	Концентрация H_2O_2 , М	Доверительная вероятность P, %
Вода дистиллированная	Динамический	0,0194	$1,72 \cdot 10^{-6}$	98
0,01 М Na_2SO_4	Статический	0,004	$\leq 10^{-6}$	82
То же	Динамический	0,09	$8 \cdot 10^{-6}$	98
Суспензия (1%)	То же	0,4	$3,55 \cdot 10^{-5}$	98
То же (4%)	" — "	2,86	$2,5 \cdot 10^{-4}$	98

Изменение природы суспензии (прежде всего концентрации протонов в суспензии) влияет на активационные параметры таких систем и абсолютные величины предельных токов (рис. 4).

Обнаруженные эффекты требуют учета этих факторов при построении калибровочных графиков для конечного расчета концентрации образующегося H_2O_2 (табл. 2). Наличие суспензионной компоненты в растворе приводит к появлению волны в диапазоне потенциалов 0,6 – 1,2 В на ЦВА при измерениях в динамическом режиме, которая характерна для анодного окисления пероксида водорода. В стационарном режиме подобных эффектов не наблюдалось. Обнаруженная корреляция концентрации H_2O_2 от величины предельного тока в динамическом режиме позволяет стандартизировать проводимые измерения в конкретных электрохимических системах. Это дает возможность применять метод ЦВА (in situ) для количественного контроля образующегося H_2O_2 в реакторах.

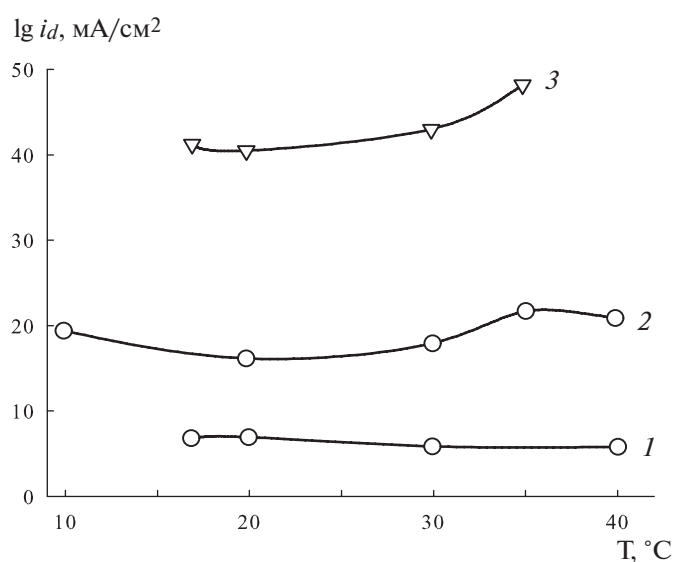


Рис. 4. Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры (1 – дистиллированная вода (pH 7,2), 2 – 0,5%-ная суспензия алюмосиликата (pH 8,2), 3 – 0,5%-ная суспензия фосфатированного алюмосиликата (pH 3,4)).

Достоверность полученных данных проверяли методом потенциометрического титрования, результаты которого совпали (в пределах ошибки измерения) с результатами ЦВА (табл. 3)

Таблица 2. Концентрация пероксида водорода в водных системах в динамическом режиме (скорость потока – 5 см/с)

Система при 20°C	Концентрация H ₂ O ₂ , М		
	измеренная	калибровочная	определенная ранее
Дистиллированная вода	5,2·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁶
0,01 М Na ₂ SO ₄	9,2·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁶	8,0·10 ⁻⁶
Бентонит С4Т2К (0,5%), 0,01 М Na ₂ SO ₄	1,1·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁵	6,0·10 ⁻⁵
Бентонит С4Т2К(Р) (0,5%), 0,01 М Na ₂ SO ₄	1,7·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴

Таблица 3. Концентрация пероксида водорода в исследованных системах, определенная двумя независимыми методами

Система при 20°C	Концентрация H ₂ O ₂ , М по данным	
	ЦВА	титрования
Дистиллированная вода	1,7·10 ⁻⁶ ± 2·10 ⁻⁷	1,8·10 ⁻⁶ ± 3·10 ⁻⁷
Бентонит С4Т2К(0,5%), 0,01 М Na ₂ SO ₄	6,0·10 ⁻⁵ ± 1·10 ⁻⁶	6,2·10 ⁻⁵ ± 2·10 ⁻⁶
Бентонит С4Т2К(Р) (0,5%)	1,2·10 ⁻⁴ ± 1·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴ ± 2·10 ⁻⁵

Дополнительно, при проведении потенциометрического титрования, установлено влияние материала измерительной ячейки на конечный результат. Кинетическими исследованиями обнаружено, что в воде, контактирующей с воздухом, в пластиковой емкости концентрация H₂O₂ в начальный момент в два – три раза выше таковой в стеклянной емкости, что указывает на зависимость механизмов образования пероксида водорода от средства поверхности электрохимической ячейки к воде и характеризуется различием скорости генерации H₂O₂. В силу высокой химической активности пероксида водорода длительное перемешивание растворов (≥ 40 мин) в ячейках с гидрофильными или гидрофобными поверхностями приводит к нивелированию обнаруженного эффекта (табл. 4). Снижение абсолютных значений концентраций пероксида водорода в суспензиях во времени обусловлено каталитической активностью бентонита в реакциях распада H₂O₂ [26, 27].

Таблица 4. Зависимость концентрации пероксида водорода от режимов и материала ячейки

Система	Режим	Продолжительность перемешивания, мин	Скорость вращения, см/с	$C_{H_2O_2}$, М
Суспензия бентонита в пластиковой емкости	Статический	0	0	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Дистиллированная вода в пластиковой емкости	Динамический	40	12,5	$1,2 \cdot 10^{-5}$
То же	Статический	0	0	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Дистиллированная вода в стеклянной емкости	Динамический	40	12,5	$1,2 \cdot 10^{-5}$
То же	Статический	0	0	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Суспензия бентонита в стеклянной емкости	То же	0	0	$2,09 \cdot 10^{-6}$

Выводы. Показана возможность количественного определения H_2O_2 до концентраций $\approx 10^{-6}$ М (in situ) с использованием метода ЦВА и микроэлектродов, поляризуемых в режиме конвективной диффузии. Установлены условия (наличие динамических режимов, область потенциалов $0,6 \div -1,2$ В, природа суспензионной компоненты, рН), позволяющие количественно оценивать концентрацию H_2O_2 в режиме реального процесса и времени.

Экспериментально установлена зависимость механизмов образования пероксида водорода от средства поверхности электрохимической ячейки к воде. Установлены причины снижения абсолютных значений концентраций пероксида водорода в суспензиях относительно воды при длительном перемешивании, связанные с каталитической активностью бентонита в реакциях распада пероксида водорода.

Резюме. Методами потенціометричного редокс-титрування та циклічної вольтамперометрії визначені концентрації пероксиду водню в динамічних (проточних) електролітах і суспензійних системах. Показана можливість кількісного визначення H_2O_2 до концентрацій $\approx 10^{-6}$ М із застосуванням мікроелектродів, поляризованих в режимі

конвективної дифузії, в вольтамперометрії і математичної обробки результатів мікропотенціометричного титрування. Встановлено вплив гідрофобності поверхні реактора на концентрацію утвореного H_2O_2 , що вимагає врахування в мікроаналізі.

K.D. Pershina, K.A. Kazdobin, A.A. Polychuk, V.V. Kokhanenko

ELECTROCHEMICAL METHODS OF HYDROGEN PEROXIDE CONTROL IN AQUEOUS MEDIA IN DYNAMIC MODE

Summary

The hydrogen peroxide concentration was determined in dynamic (flowing) electrolytes and suspension systems by the methods of potentiometric redox - titration and cyclic voltammetry. The possibility of quantitative determination of the H_2O_2 concentrations to $\approx 10^{-8}$ M using mathematical processing of micropotentiometric titration and microelectrodes, polarizable in convective diffusion mode in voltammetry is proved. The effect of surface hydrophobicity of the reactor on the resulting concentration of H_2O_2 is found, which requires accounting during microanalysis.

Список использованной литературы

- [1] *Wang X., Nie Y., Lee J.L.C. // Appl. Catal., A. – 2007. – N 317. – P. 258–265.*
- [2] *Akihiro Yabushita, Tetsuya Hama, Daisuke Iida et al. // J. Chem. Phys. – 2008. – N 129. – P. 014709–014714.*
- [3] *Hurdis E.C., Romeyn H. // Anal. Chem. – 1954. – N 26. – P. 320–325.*
- [4] *Matsubara C., Kawamoto N., Takamura K. // Analyst. – 1992. – N 117. – P. 1781–1784.*
- [5] *Chen W., Li B., Xu C. et al. // Biosens. Bioelectron. – 2009. – N 24. – P. 2534–2540.*
- [6] *Mills A., Tommons C., Bailey R.T. et al. // Analyst. – 2007. – N 132. – P. 566–571.*
- [7] *Nakashima K., Wada M., Kuroda N. et al. // J. Liq. Chromatogr. – 1994. – N 17. – P. 2111–2126.*
- [8] *Garguilo M.G., Proctor A., Michael A.C. // Anal. Chem. – 1993. – N 65. – P. 523–528.*
- [9] *Vreeke M., Maidan R., Heller A. // Ibid. – 1992. – N 64. – P. 3084–3090.*
- [10] *Yuan Y., Ahammad A.J.S., Xu G.R. et al. // Bull. Kor. Chem. Soc. – 2008. – N 29. – P. 1883–1884.*

- [11] Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q. // *Electroanal.* – 2002. – N 14. – P. 1609–1613.
- [12] Ahammad A.J.S., Sarker S., Rahman M.A. et al. // *Ibid.* – 2010. – N 22. – P. 694–700.
- [13] Ahammad A.J.S., Rahman M.M., Xu G.R. et al. // *Electrochim Acta.* – 2011. – N 56. – P. 5266–5271.
- [14] Ahammad A.J.S., Nath N.C.D., Kim S. et al. // *Bull. Kor. Chem. Soc.* – 2011. – N 32. – P. 779–780.
- [15] Ahammad A.J.S., Nath N.C.D., Xu G.R. et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – N 158. – P. 106–110.
- [16] Ahammad A.J.S., Choi Y.H., Koh K. et al. // *Int. J. Electrochem. Soc.* – 2011. – N 6. – P. 1906–1916.
- [17] Ernst A., Makowski O., Kowalewska B. et al. // *Bioelectrochem.* – 2007. – N 71. – P. 23–28.
- [18] Radi A.E., Munoz-Berbel X., Cortina-Puig M. et al. // *Electroanalysis.* – 2009. – N 21. – P. 1624–1629.
- [19] Zhang G., Yang N., Ni Y. et al. // *Sens. Actuators, B.* – 2011. – N 158. – P. 130–137.
- [20] *The Potentiometric Titration of Hydrogen Peroxide* // Vernier Software and Technol. – Режим доступа: <http://www.vernier.com/cmat/chema.htm>
- [21] Gimeno M.P., Mayoral M.C., Andres J.M. // *Anal. Methods.* – 2013. – N 5. – P. 1510–1514.
- [22] *Pat. 2009/0282898 USA, A1 G 01 N 7/00 G 01 N 31/16 B 1* / Ch. J. Patrissi. – Publ.19.11.2009.
- [23] Pershina K.D., Karpushin N.A., Kazdobin K.A. // *Surface Eng. and Appl. Electrochem.* – 2010. – **46**, N 4. – P. 339–347.
- [24] Гордыцкий А.В., Шваб Н.А., Каздобин К.А. // *Электрохимия.* – 1986. – **22**, № 2. – С. 147–151.
- [25] *Свойства пероксида водорода.* – Режим доступа: [www.H₂O₂.com](http://www.H2O2.com).
- [26] Вяткина О.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. // *Укр. хим. журн.* – 2006. – **72**, № 7. – С. 19–24.
- [27] Вяткина О.В., Першина Е.Д. // *Учен. записки ТНУ, Сер. "Биология. Химия".* – 2002. – **54**, № 1. – С. 81 – 85.

Поступила в редакцию 16.04.2014 г.