

0 721751-1

На правах рукописи

Ильсова Римма Рашитовна

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТАМИ
УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2001

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета Башкирского государственного университета

Научные руководители: доктор химических наук,
профессор В.Н.Майстренко
кандидат химических наук,
доцент С.В.Сапельникова

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Г.К.Будников
кандидат химических наук,
доцент С.Ю.Гармонов

Ведущая организация: Саратовский государственный
университет имени Н.И.Чернышевского

Защита состоится 25 июня 2001г. в 14.00 часов на заседании диссертационного Совета К 212.081.04 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Казанском государственном университете имени В.И. Ульянова-Ленина (г. Казань, ул.Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудитория).
С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:
420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.
Автореферат разослан 25 мая 2001г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000975621

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

А.Г.Зазыбин

0721751-1

2008 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фенол и его производные - высокотоксичные и распространенные загрязнители природных и сточных вод. Важной проблемой является определение различных изомеров одного и того же соединения, а также замещенных фенолов в присутствии фенола, поскольку по токсическому воздействию на организм они различаются на несколько порядков, а при электрохимическом определении дают сигналы в одной области потенциалов. Однако их определение методами вольтамперометрии на уровне ПДК без предварительного концентрирования и отделения от мешающих компонентов представляет собой довольно сложную задачу. Избирательное концентрирование фенола и его производных позволяет повысить содержание определяемых веществ и устранить мешающее влияние других органических соединений, присутствующих в анализируемом объекте.

Одним из актуальных направлений развития вольтамперометрии является создание датчиков, позволяющих быстро и селективно определять органические вещества. Новое поколение таких датчиков основано на химически модифицированных электродах. Простальное внимание заслуживает модифицирование угольно-пастовых электродов (УПЭ) благодаря простоте и доступности методики их изготовления и возможности совмещения процессов концентрирования и определения исследуемых веществ. При использовании угольно-пастового электрода в качестве индикаторного анализируемый компонент из водного (органического) раствора концентрируется на электроде, а величина электрохимического отклика зависит не только от концентрации определяемого вещества в растворе, но и от специфичности его взаимодействия с модификатором. В связи с этим представляет интерес изучение процессов селективного концентрирования и вольтамперометрического поведения производных фенола и незамещенного фенола на модифицированных сорбентами УПЭ, что позволяет избирательно концентрировать и определять один изомер в присутствии другого, а также замещенных фенолов в присутствии фенола, дающего электрохимический отклик при тех же потенциалах.

Особый интерес представляют модифицированные силикагели, диатомиты и пористые полимерные сорбенты, представляющие собой перспективные материалы для создания на их основе высокоселективных электрохимических датчиков.

Работа выполнялась в соответствии с Федеральной целевой программой "Интеграция" по теме "Физико - химические закономерности процессов на границе раздела фаз" (№ гос. регистрации 01.97.0006725)

Цель работы: Изучение процессов избирательного концентрирования и вольтамперометрического определения фенола и его производных на УПЭ, модифицированных силикагелями, полимерными и диатомитовыми сорбентами, установление факторов, влияющих на процессы избирательного концентрирования и вольтамперометрического определения указанных соединений при совместном присутствии.

Научная новизна работы:

1. Разработаны вольтамперометрические датчики – угольно-пастовые электроды, модифицированные силикагелями, диатомитами и полимерными сорбентами, для определения фенола и его производных при совместном присутствии.
2. Найден условия избирательного концентрирования и вольтамперометрического определения фенола, его хлор-, нитро- и аминопроизводных на модифицированных УПЭ.
3. Установлено влияние природы модификаторов и свойств исследуемых веществ на процессы концентрирования фенола и его производных на поверхности УПЭ.
4. Разработаны методики вольтамперометрического определения фенола и его производ-

ных в водных растворах при совместном присутствии.

Практическое значение: Предложены вольтамперометрические датчики – УПЭ, модифицированные силикагелями, диатомитовыми и полимерными сорбентами для вольтамперометрического определения фенола и его производных при совместном присутствии. Предложены методики вольтамперометрического определения фенола и его изомеров при совместном присутствии.

На защиту выносятся:

1. Данные об избирательном концентрировании и вольтамперометрическом поведении орто- и пара-изомеров нитрофенола, 2,5-динитрофенола, орто- и пара-изомеров аминофенола, о-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,6-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и незамещенного фенола на модифицированных УПЭ.
2. Факторы, влияющие на процессы концентрирования и электрохимического окисления исследуемых веществ.
3. Влияние природы модификаторов и свойств исследуемых веществ на селективность, чувствительность и точность определений указанных соединений.
4. Результаты вольтамперометрического определения исследуемых соединений на модифицированных сорбентами УПЭ при совместном присутствии.

Апробация работы: Результаты диссертационной работы представлены на IV-ой Всероссийской конференции «Экоаналитика-2000» (Краснодар, сентябрь 2000г.), V-ой Всероссийской конференции «Электрохимические методы анализа» (Москва, декабрь 1999г.), Питтсбургской конференции по аналитической химии (New Orleans, Louisiana, 12-17 марта, 2000, на 11-ой Всероссийской конференции по экстракции. (Москва, декабрь 1998г.), 3-ей Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-98» (Краснодар, сентябрь 1998г.), Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» (Москва, апрель 2000г.)

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в печати в 2 статьях и тезисах 6 докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 131 стр., состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 175 источников и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

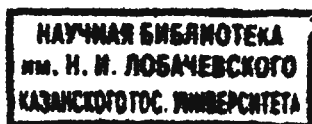
1. Литературный обзор

В литературном обзоре проведена оценка состояния методов определения фенола и его производных. Рассмотрены электрохимические методы определения фенольных соединений. Представлен обзор данных по полярографическим и вольтамперометрическим методам определения фенола и его соединений в объектах окружающей среды. Показана возможность применения модифицированных угольно-пастовых электродов как перспективных вольтамперометрических датчиков для концентрирования следовых количеств органических и неорганических соединений. Описаны свойства сорбентов, применяемых для концентрирования фенола и его производных: силикагелей, диатомитов, полимерных сорбентов.

2. Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура, условия эксперимента

Вольтамперометрические измерения проводили на универсальном полярографе РА-3 (Чехословакия). Применялась трехэлектродная ячейка. В качестве индикаторного



электрода использовали угольно-пастовые электроды (УПЭ), модифицированные сорбентами, электрод сравнения - хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод - графитовый стержень. Фоновыми электролитами служили 0,1 моль/л HCl и ацетатный буферный раствор pH 4,5.

Таблица 1

Объекты исследования

№	Соединение	Растворимость в воде, г/л	ПДК, мг/л
1	Ф	82 при 15 ⁰ С	0,001 в пит. воде
2	о-ХлФ	63 при 25 ⁰ С	0,01 в пит. воде
3	2,4-ДХФ	1,02 при 25 ⁰ С	0,002 по органолепт. пок.
4	2,6-ДХФ	1,03 при 25 ⁰ С	0,002 по органолепт. пок.
5	2,4,6-ТХФ	0,80 при 25 ⁰ С	0,004 по органолепт. пок.
6	о-НФ	0,21 при 18 ⁰ С	0,06 по сан.-токс.пок
7	п-НФ	1,60 при 25 ⁰ С	0,02 по сан.-токс.пок.
8	2,5-ДНФ	0,20 при 25 ⁰ С	0,01 по орглепт. пок.
9	о-АФ	1,70 при 0 ⁰ С	0,01 по органолепт.пок
10	п-АФ	1,10 при 0 ⁰ С	0,05 по органолепт.пок.

В качестве объектов исследований были выбраны фенол (Ф), о- хлорфенол (о-ХлФ), 2,4- дихлорфенол (2,4-ДХФ), 2,6- дихлорфенол (2,6-ДХФ), 2,4,6- трихлорфенол (2,4,6-ТХФ), о-нитрофенол (о-НФ), п- нитрофенол (п-НФ), 2,5- динитрофенол (2,5-ДНФ), о- аминофенол (о-АФ), п- аминофенол (п-АФ) (табл. 1).

Угольно-пастовый электрод готовили смешением графитового порошка, вазелинового масла и модификатора в соотношении 4:2:1. Подготовленную пасту переносили в стеклянную трубку диаметром 2 мм. Контактom служила серебряная проволока. После каждого измерения выдавливали столбик пасты из электрода длиной 2-3 мм и срезали его.

В качестве сорбентов использовали: силикагель-КСК-2, силасорб-600, лихросорб-Si100, силасорб-С2, силасорб-С8, силасорб-СN, силасорб-С18, сепарон-ST, хезасорб-АW, инертон, порохром-1, порохром-3, силанизированный инертон, цветохром-1, силипор, цветохром-2, инертон-супер, хромосорб-П, хромосорб-А, хромосорб-Г, хромосорб-Р, сферохром-1, стирсорб, флуоропак, фторопласт, полисорб-1, полихром-1.

При регистрации вольтамперограмм для предварительного концентрирования исследуемых соединений угольно-пастовый электрод помещали в ячейку, содержащую раствор исследуемого вещества и выдерживали при разомкнутой цепи в течение определенного времени. Затем электрод ополаскивали дистиллированной водой и переносили в измерительную ячейку с фоновым электролитом. Вольтамперограммы регистрировали в интервале от 0 В до +1 В, при анодной развертке потенциала в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при 25⁰С, скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

3. Вольтамперометрия фенола и его производных на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами

Фенол его производные окисляются в условиях вольтамперометрии на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами на фоне ацетатного буферного раствора с образованием одного четкого пика при потенциалах от +0,41 В до +1,00 В в зависимости от характера, числа и взаимного расположения заместителей в ароматическом кольце (рис.1). В табл.2 представлены величины их потенциалов окисления (E_o). Видно, что E_o

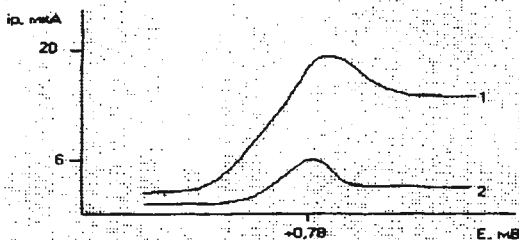


Рис. 1. Вольтамперограмма *o*-ХЛФ на УПЭ, модифицированном - силасорбом-600 (1), 2-силикагелем-КСК-2 (2) ($C_i=10^{-4}$ моль/л, $t_n=2$ мин, pH 4,5).

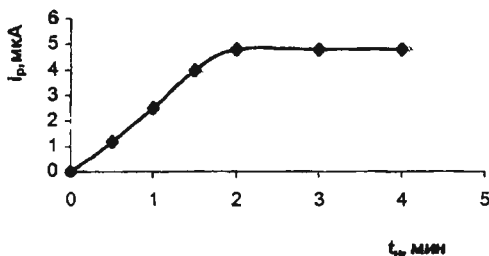


Рис. 2. Зависимость тока в пике 2,4,6-ТХФ от времени накопления в условиях вольтамперометрии с УПЭ, модифицированным силасорбом-CN ($C_i = 10^{-4}$ моль/л, pH 4,5 на стадиях накопления и регистрации).

замещенных фенолов возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей. На рис. 2 представлена зависимость тока в пике (i_p) для 2,4,6-ТХФ от времени накопления на УПЭ, модифицированном силасорбом-CN. Для остальных соединений такая зависимость имеет аналогичный вид. Наибольшее значение i_p регистрируется при времени накопления 2 мин, после чего ток практически не изменяется.

Оптимальным соотношением графитового порошка и вазелинового масла является 2:1. При повышении содержания связующего возрастает сопротивление электрода, а при снижении – зависимость тока в пике от концентрации деполаризатора линейна лишь в узком диапазоне концентраций.

Сравнение i_p исследуемых соединений на вольтамперограммах позволило установить, что оптимальным значением pH на стадии регистрации является pH 4,5 для всех исследуемых соединений (рис.3).

Однако оптимальные значения pH на стадии накопления для различных соединений отличаются. Известно, что фенол и его производные представляют собой слабые кислоты, поэтому их сорбция существенно зависит от pH водной среды. При $pH > 8$ степень сорбции падает, что объясняется уменьшением относительного количества фенолов в неионизированном состоянии. При $pH < 8$ сорбция возрастает, поскольку фенолы находятся в ионизированном состоянии. При этом максимальная сорбция хлорфенолов наблюдается при pH 4,5 (ацетатный буферный раствор), а для нитрофенолов - при pH 1. Оптимальным

Таблица 2

Потенциалы окисления фенола и его производных в условиях вольтамперометрии с модифицированными хроматографическими сорбентами УПЭ

Вещество	Ф	О-ХЛФ	2,4-ХЛФ	2,6-ХЛФ	2,4,6-ТХФ	О-НФ	П-НФ	2,5-ДНФ	О-АФ
$E_{ox}, В$	0,80	0,78	0,75	0,72	0,70	0,99	0,99	0,98	0,41
δ_0	-	0,26	0,52	0,52	0,80	0,83	0,83	1,00	-0,40

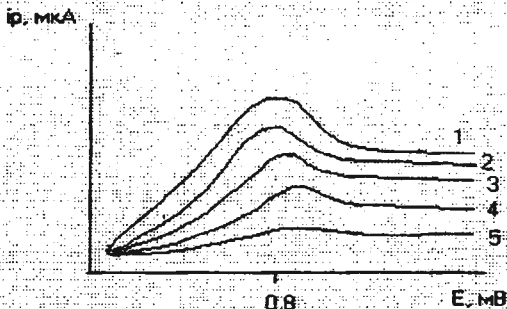


Рис.3. Зависимость тока в пике *o*-ХЛФ от состава фонового электролита в условиях вольтамперометрии на УПЭ, модифицированном цветохромом-2, 1 – ацетатный буфер pH 4,5; 2 – фосфатный буфер pH 4,5; 3 – ацетатный буфер pH 5,2; 4 – ацетатный буфер pH 4,0; 5 – ацетатный буфер pH 3,0 ($C_0 = 10^{-4}$ моль/л, $t_H = 2$ мин)

значением pH на стадии накопления аминифенолов является pH 7, поскольку аминифенолы обладают амфотерными свойствами и сорбируются, когда обе функциональные группы (кислотная и основная) не ионизированы (рис. 4).

Величины i_p на вольтамперограммах пропорциональны концентрации деполаризатора в широком интервале. В табл. 3 приведены константы токов исследуемых фенолов, $K = i_p/S \times C$ (S – площадь поверхности электрода, $мм^2$, C – концентрация деполаризатора, моль/л) на модифицированных силикагелями и диатомитами УПЭ.

Из таблицы видно, что наибольшие значения i_p наблюдаются для УПЭ, модифицированных силикагелями. Это обусловлено большей величиной удельной поверхности силикагелей (табл.4). Кроме того, изучение зависимости величин констант токов указанных соединений от размера пор силикагелей показало, что с увеличением размера пор вышеуказанных сорбентов чувствительность определения фенола и его производных увеличивается, о чем свидетельствует увеличение значений констант токов *o*-аминофенола в ряду УПЭ, модифицированных различными сорбентами: силасорб-600 < лихросфер-Si100 < силикагель-КСК-2 (рис.5).

Из приведенных в табл.3 значений констант токов исследуемых соединений видно также, что наибольшей чувствительностью по отношению к хлорированным фенолам в ряду модифицированных силикагелями и диатомитами УПЭ являются электроды, модифицированные силикагелем-КСК-2, лихросфером-Si100, силасорбом-600, салипором, хромосорбами -W, G, A. Однако эти электроды нельзя использовать для селективного опреде-

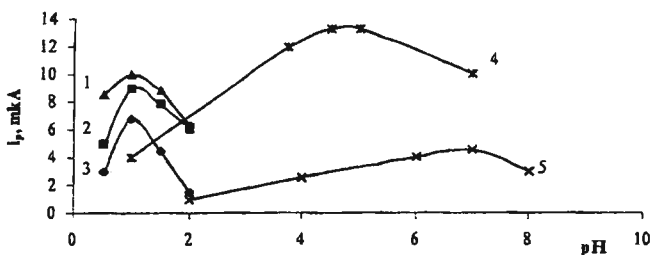


Рис. 4. Зависимость тока в пике от pH на стадии накопления: *л*-НФ на УПЭ, модифицированном силасорбом-600 (1), *о*-НФ на УПЭ, модифицированном сепароном-ST(2), *л*-НФ на УПЭ, модифицированном лихросфером-Si100 (3), *о*-ХЛФ на УПЭ, модифицированном силасорбом-600 (4), *о*-АФ на УПЭ, модифицированном силикагелем-КСК-2 (5) ($C_i = 10^{-4}$ моль/л, $t_a = 2$ мин, pH 4,5 на стадии регистрации).

Зависимость констант токов

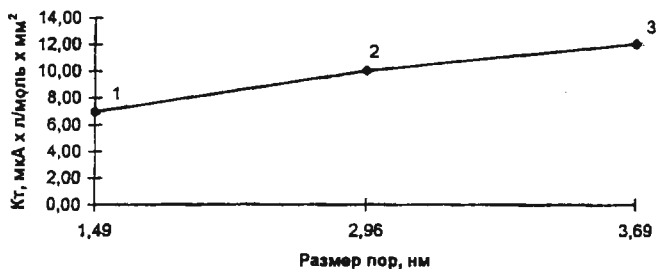


Рис. 5. Зависимость констант токов *о*-АФ от размера пор сорбентов: силасорба-600 (1), лихросфера-Si100 (2), силикагеля-КСК-2 (3).

ления хлорированных фенолов в присутствии избытка фенола, поскольку они весьма чувствительны в силу полярной и гидрофильной поверхности к молекулам незамещенного фенола.

Наибольшие значения токов для *о*-нитрофенола достигаются на УПЭ, модифицированных силасорбом-600, хромосорбам-Г, Р, А. В то же время во всем диапазоне концентраций *л*-нитрофенол дает электрохимический отклик только на УПЭ, модифицированных силасорбом-600 ($K_t=1,65$) и лихросфером-Si100 ($K_t=8,93$), что позволяет проводить избирательное определение *о*-нитрофенола в присутствии *л*-нитрофенола. УПЭ, модифицированный лихросфером-Si100, можно использовать для селективного определения *л*-нитрофенола в присутствии *о*-нитрофенола, поскольку *о*-нитрофенол на этом электроде практически не дает электрохимического отклика.

Таблица 3

Константы токов фенола и его производных на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами

Модификатор	$K \times 10^{-4}$, мкА·дл/моль·мм ²						
	Ф	о-ХДФ	2,4-ДХФ	2,6-ДХФ	2,4,6-ТХФ	О-НФ	О-АФ
Силикагель КСК-2	3,34	6,16	1,32	2,21	7,45	2,76	3,69
Силасорб-600	2,92	10,41	7,17	5,48	2,48	9,53	1,49
Лихросфер-Si100	9,84	10,41	6,78	5,18	2,56	н/д	2,96
Сепарон-ST	н/д	1,09	1,32	1,97	2,56	2,69	1,71
Хезасорб-AW	н/д	1,03	1,35	3,56	1,37	2,38	0,80
Инертон	н/д	1,03	1,23	2,97	н/д	3,54	н/д
Силанализиров. инертон	н/д	1,43	1,25	3,29	0,80	4,58	0,80
Цветохром-1	3,55	3,36	2,78	5,48	2,18	н/д	1,02
Салвинор	7,07	6,59	2,26	3,44	1,27	н/д	н/д
Цветохром-2	2,14	1,77	1,18	4,35	1,19	3,57	н/д
Инертон-супер	н/д	1,90	1,19	1,88	н/д	н/д	н/д
Хромосорб-П	4,66	3,61	1,87	6,56	1,05	н/д	н/д
Хромосорб-W	4,02	3,07	4,02	3,24	2,42	н/д	1,28
Хромосорб-G	4,02	3,72	1,18	4,35	1,33	5,26	н/д
Хромосорб-P	н/д	2,15	1,57	4,25	1,27	5,07	1,02
Сферохром-1	2,92	2,42	1,19	4,00	1,05	н/д	н/д
Хромосорб-A	2,92	3,61	2,31	4,00	1,05	5,55	н/д
Порохром-3	н/д	5,13	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д

Наибольшие значения токов для *о*-аминофенола наблюдаются при использовании УПЭ, модифицированных силикагелем-КСК-2, лихросфером-Si100, хромосорбом-W, тогда как для *п*-аминофенола в этих условиях электрохимический отклик практически отсутствует.

Таким образом, в ряду изученных соединений на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами, наибольшие значения токов наблюдаются для *о*-амино- и *о*-нитрофенолов, тогда как *п*-изомеры в этих условиях практически не дают электрохимических откликов.

Таблица 4

Зависимость констант токов *o*-АФ на модифицированных силикагелями и диатомитами УПЭ от величины удельной поверхности сорбентов

Модификаторы		K_p , мкАхл/мольхмм ²	Удельная поверхность, м ² /г
Силикагель	Силикагель-КСК-2	3,69	460
	Сдясорб-600	1,49	600
	Льюросфер-Si100	2,96	370
Диатомиты	Хезасорб-АW	0,80	1,9
	Цветохром-1	1,02	1,2
	Хромосорб-W	1,28	3,5

4. Вольтамперометрия фенола и его производных на УПЭ, модифицированных силикагелями с привитыми группами и пористыми полимерными сорбентами

Недостатком силикагелей и диатомитов является их высокая гидрофильность, что приводит к конкурентной сорбции воды и снижает сорбционную емкость сорбентов. Прививка к поверхности сорбентов функциональных групп позволяет изменить их свойства по сравнению с исходными и увеличить гидрофобность. Полимерные сорбенты, кроме высокой гидрофобности, имеют еще и большую сорбционную емкость. В силу своей гидрофобной и неполярной поверхности полимерные сорбенты ведут себя как слабоспецифические сорбенты, на которых сорбционное взаимодействие осуществляется за счет дисперсионных сил.

Фенол и его производные окисляются на УПЭ, модифицированных силикагелями с привитыми алкильными и нитрильными группами, а также на УПЭ, модифицированных полимерными сорбентами, на фоне ацетатного буферного раствора (рН 4.5) с образованием одного четкого пика при потенциалах от +0,41 В до +1,00 В. В табл.5 представлены величины констант токов исследуемых соединений.

Различия в константах токов, а также отсутствие сигналов *m*-нитрофенола, 2,5-динитрофенола и *m*-аминофенола свидетельствуют об отсутствии сорбционного взаимодействия поверхности модифицированного УПЭ с указанными соединениями. Сравнение приведенных в табл.5 результатов позволяет сделать также вывод о том, что УПЭ, модифицированные полимерными сорбентами и силикагелями с привитыми алкильными и нитрильными группами, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к хлорированным фенолам, *o*-изомерам нитрофенола и аминофенола. Это позволяет использовать их для избирательного концентрирования хлорированных фенолов в присутствии незамещенного фенола, *o*-нитрофенола в присутствии *m*-нитрофенола и *o*-аминофенола в присутствии *m*-аминофенола.

Из приведенных результатов видно, что наибольшие токи и селективность по отношению к хлорированным фенолам наблюдаются на УПЭ, модифицированных силикагелями с привитыми алкильными и нитрильными группами. Причем, наблюдается закономерность: при введении в состав пасты УПЭ силикагелей с привитыми алкильными группами способность хлорфенолов к концентрированию на электроде возрастает с увеличением длины алкильных радикалов и уменьшением полярности поверхности сорбентов и хлорфенолов (табл. 6). Так, например, в ряду С2-С8-С18 сорбция наименее полярного из исследуемых веществ 2,4-дихлорфенола увеличивается, тогда как сорбция наиболее

Таблица 5

Константы токов фенола и его производных на УПЭ, модифицированных силикагелями с привитыми алкольными и нитрильными группами и полимерными сорбентами

Модификатор	$K \times 10^4$, мкАхл/мольхмм ²						
	Ф	о-ХЛФ	2,4-ДХФ	2,6-ДХФ	2,4,6-ТХФ	О-НФ	О-АФ
Стиросорб	5,03	1,87	3,31	4,51	1,33	5,90	н/д
Флуоропак	2,93	2,43	1,87	6,71	н/д	5,52	1,03
Полисорб-1	4,66	2,99	1,88	4,35	н/д	5,32	1,02
Полихром-1	н/д	5,25	н/д	3,24	н/д	4,21	н/д
Фторопласт	5,03	3,61	3,62	5,75	н/д	н/д	н/д
Силасорб-С2	3,34	1,83	1,77	6,07	1,23	1,32	1,79
Силасорб-С8	н/д	2,89	2,16	5,28	2,32	1,89	2,63
Силасорб-СN	н/д	2,36	2,82	6,14	1,65	1,46	2,30
Силасорб-С18	н/д	1,11	3,04	2,79	2,79	1,29	2,30

Таблица 6

Некоторые свойства модифицированных силикагелей и полимерных сорбентов

Модификатор	Удельная поверхность, м ² /г	Относительная полярность по Роршайдеру, %
Стиросорб	180-1500	5,9
Флуоропак	6,5	6,0
Полисорб-1	200-250	6,2
Полихром-1	5,6	5,6
Фторопласт	8-9	5,1
Силасорб-С2	600	4,0
Силасорб-С8	300	2,4
Силасорб-СN	300	52,1
Силасорб-С18	300	1,1

полярного 2,6-дихлорфенола уменьшается с увеличением длины алкильных радикалов. Для незамещенного фенола, склонного к образованию межмолекулярных водородных связей и имеющего более высокую гидрофильность по сравнению с хлорфенолами, константы токов в ряду С2-С8-С18 уменьшаются вплоть до отсутствия сигнала (рис. 6).

Сравнение представленных в табл. 4 результатов показывает, что максимальная чувствительность и селективность для *о*-нитрофенола в присутствии избытка *п*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола достигается при использовании в качестве модификатора полимерного сорбента - стирсорба, который характеризуется микропористостью, большим количеством сшивающего агента - дивинилбензола, что, как известно, повышает сорбционные свойства сорбента. Кроме того, поверхность стирсорба отличается большей величиной удельной поверхности по сравнению с другими полимерными сорбентами, что способствует повышению сорбционных свойств сорбента (рис.7). Для *о*-аминофенола высокая чувствительность достигается при использовании в качестве модификатора флуоропака, тогда как *п*-аминофенол в этих условиях не дает электрохимического отклика.

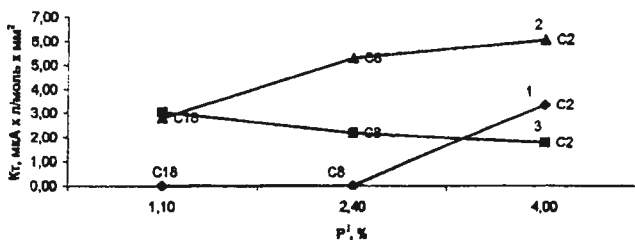


Рис.6. Зависимость констант токов фенола (1), 2,4-дихлорфенола (2), 2,6-дихлорфенола (3) от значений относительных полярности и длины привитой алкильной цепи силасорбов-С2, -С8, -С18.

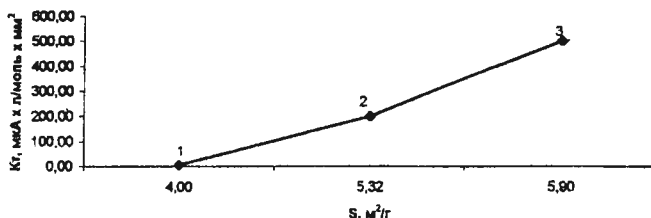


Рис.7. Зависимость констант токов о-НФ на модифицированных полимерными сорбентами УПЭ от величины их удельных поверхностей, полихрома-1 (1); полисорба-2 (2); стирсорба (3).

Таблица 8

Зависимость констант токов исследуемых веществ на модифицированных сорбентами УПЭ от их растворимости в воде

Вещества	$S_1, S_2, \text{г}/100\text{г H}_2\text{O}$	Модификатор	$k_1(1):k_1(2), \text{мг} \cdot \text{Ах} \cdot \text{л}/\text{моль} \cdot \text{мм}^2$
О-ХЛФ:Ф	7,5:9,3	Силасорб-С8	2,89 : п
		Силасорб-СN	2,36 : п
		Силасорб-С18	1,11 : п
О-НФ:Л-НФ	0,2:1,7	Флуоропак	5,52 : п
		Полсорб-1	5,32 : п
		Силасорб-СN	1,46 : п
О-АФ:Л-АФ	1,1:1,7	Силкагель-КСК-2	3,69 : п
		Лихросфер-Si100	2,96 : п
		Силасорб-СN	2,30 : п

(где п- шум)

Таблица 9

Зависимость сорбционных свойств амино- и нитропроизводных фенола от дипольных моментов указанных веществ на модифицированных сорбентах УПЭ

Вещества	Дипольные моменты, $\mu_1; \mu_2$	Модификатор	$k_1(1):k_2(2)$, мкАл/мольмм ²
О-НФ/П-НФ	4,30;5,30	Стирсорб	5,90 : п
		Полхром-1	4,21 : п
		Силасорб-С8	1,89 : п
О-АФ/П-АФ	1,30;2,10	Силасорб-С8	2,63 : п
		Силасорб-С2	1,79 : п
		Силасорб-600	1,49 : п

(где п - шум)

Таблица 10

ПДК и нижние границы определяемых концентраций (C_n) фенола и его производных на УПЭ, модифицированных сорбентами ($t_n = 2$ мин, рН 4,5 на стадии регистрации)

Вещество	ПДК, мг/л	Модификатор	C_n , мг/л
Фенол	0,001 в гект. воде	Флуоропак	0,001
		Силасорб-600	0,001
О-ХЛФ		Сепарон-СТ	0,0006
		Силасорб-С18	0,0006
		Полхром-1	0,0002
2,4-ДХФ	0,002	Льхросфер-Si100	0,0001
		Силасорб-CN	0,0003
		Полхром-1	0,0004
2,6-ДХФ	0,002	Силасорб-С2	0,00001
		Силасорб-CN	0,0004
		Полхром-1	0,0002
2,4,6-ТХФ	0,004	Сепарон-СТ	0,0004
		Силасорб-CN	0,0006
		Стирсорб	0,0007
о-НФ	0,06	Сиднагель-КСК-2	0,0003
		Силасорб-С2	0,0005
		Стирсорб	0,0001
п-НФ	0,02	Силасорб-600	0,0004
о-АФ	0,01	Силасорб-600	0,0004
		Силасорб-С8	0,0002
		Флуоропак	0,0005

Таблица 11

Результаты вольтамперометрического определения фенольных соединений в условиях вольтамперометрии с УПЭ, модифицированных сорбентами

Соотношение компонентов	Введено $C \times 10^4$, моль/л	Найдено, $C \times 10^4$, моль/л	S_r
УПЭ+силасорб-С8			
<i>o</i> -ХЛФ:Ф			
1:1	1,12	1,09±0,06	0,05
1:10	1,02	1,03±0,03	0,02
1:50	1,10	1,01±0,13	0,10
1:100	1,05	1,00±0,07	0,06
УПЭ+силасорб-СН			
<i>o</i> -ХЛФ:Ф			
1:1	1,19	1,11±0,09	0,09
1:10	1,17	1,14±0,11	0,11
1:50	1,01	1,16±0,21	0,17
1:100	1,20	1,09±0,13	0,13
УПЭ+стиросорб			
<i>o</i> -НФ: <i>п</i> -НФ			
1:1	1,05	1,00±0,16	0,11
1:10	1,11	1,01±0,16	0,12
1:50	1,09	0,99±0,15	0,11
1:100	1,10	1,02±0,09	0,06
УПЭ+лихросорб-Si100			
<i>п</i> -НФ: <i>o</i> -НФ			
1:1	1,12	1,18±0,10	0,08
1:10	1,28	1,14±0,20	0,16
1:50	1,12	1,10±0,04	0,03
1:100	1,21	1,06±0,21	0,17
УПЭ+силасорб-С18			
2,4-ДХФ:Ф			
1:1	1,25	1,09±0,22	0,18
1:10	1,44	1,36±0,11	0,09
1:50	1,25	1,33±0,10	0,08
УПЭ+силикагель-КСК-2			
<i>o</i> -АФ: <i>п</i> -АФ			
1:1	1,07	1,00±0,10	0,08
1:10	1,05	1,00±0,07	0,06
1:50	1,10	1,06±0,06	0,05
1:100	1,11	1,05±0,08	0,07

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сорбционное взаимодействие исследуемых соединений с модифицированными силикагелями и полимерными сорбентами определяется гидрофобными и полярными свойствами поверхности сорбентов и исследуемых соединений, а также способностью образовывать водородные связи с модификатором. Хлорированные фенолы, *орто*-изомеры нитрофенола и аминифенола вследствие большей гидрофобности и меньшей полярности сорбируются предпочтительно на сорбентах с привитыми алкильными и нитрильными группами и полимерных сорбентах (табл. 8,9), а фенол, *пара*-изомеры нитрофенола и аминифенола сорбируются на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами.

5. Вольтамперметрическое определение фенола и его производных на модифицированных сорбентами УПЭ

Высокие селективность и чувствительность при сорбции фенола и его производных из водных растворов на модифицированных сорбентами УПЭ позволяет проводить определение фенола и его производных при совместном присутствии. В табл.10 представлены значения нижней границы определяемых концентраций на модифицированных сорбентами УПЭ, свидетельствующие о высокой чувствительности вольтамперметрического определения фенола и его производных. На основании данных, представленных выше, были выбраны УПЭ, на которых наблюдаются максимальная чувствительность и селективность определения хлорфенолов в присутствии фенола, *o*-нитрофенола в присутствии *l*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола, *o*-аминофенола в присутствии *l*-аминофенола, *l*-нитрофенола в присутствии *o*-нитрофенола.

1. Для хлорированных фенолов в присутствии избытка незамещенного фенола - УПЭ, модифицированные силикагелями с привитыми алкильными и нитрильными группами: силасорб-С8, силасорб-СN, силасорб-С18.
2. Для *o*-нитрофенола в присутствии избытка *l*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола - УПЭ, модифицированный стирсорбom; *l*-нитрофенола в присутствии избытка *o*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола - УПЭ, модифицированный лихросфером-Si100.
3. Для *o*-аминофенола в присутствии избытка *l*-аминофенола - УПЭ, модифицированные силикагелем-КСК-2, силасорбom-600, лихросфером-Si100 и сепаромом-ST.

Статическая оценка расхождений содержания исследуемых соединений в растворе с известной концентрацией и полученными значениями свидетельствует об отсутствии систематических погрешностей при их определении (табл.11).

ВЫВОДЫ

1. Установлены рабочие условия избирательного концентрирования и электрохимического окисления фенола и его производных на модифицированных сорбентами УПЭ: рН на стадиях накопления для хлорфенолов - 4,5, для нитрофенолов - 1,0, для аминофенолов - 7,0, на стадии регистрации рН 4,5 для всех изученных веществ; время накопления - 2 минуты.
2. Показано, что хлорированные фенолы, *o*-нитрофенол и *o*-аминофенол концентрируются на УПЭ, модифицированных силикагелями с привитыми алкильными и нитрильными группами и полимерных сорбентах, а фенол, *l*-нитрофенол и *l*-аминофенол - на УПЭ, модифицированных силикагелями и диатомитами.
3. Установлена зависимость эффективности концентрирования исследуемых соединений от природы модификатора: степень концентрирования фенола, *l*-нитрофенола и *l*-аминофенола на УПЭ возрастает с увеличением полярности и гидрофильности сорбентов, а для хлорированных фенолов, *o*-нитрофенола и *o*-аминофенола эта зависимость - обратная.
4. Показана возможность селективного определения фенолов на модифицированных УПЭ при совместном присутствии: хлорфенолов в присутствии избытка незамещенного фенола на УПЭ, модифицированных силасорбomами-С8, -СN, -С18; *o*-нитрофенола в присутствии избытка *l*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола на УПЭ, модифицированном стирсорбomом; *l*-нитрофенола в присутствии избытка *o*-нитрофенола и 2,5-динитрофенола на УПЭ, модифицированном лихросфером-Si100; *o*-аминофенола в присутствии избытка *l*-аминофенола на УПЭ, модифицированных силикагелем-КСК-2, силасорбom-600, лихросфером-Si100, сепаромом-ST.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р., Кудашева Ф.Х. Селективное концентрирование и вольтамперометрическое определение хлорфенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных силикагелями. // «Аналитика и контроль». – 2000г. – Т.4, №2. – С.187-190.
2. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р., Кудашева Ф.Х. Модифицированные полимерными сорбентами угольно-пастовые электроды для селективного концентрирования и вольтамперометрического определения нитрофенолов. // Баш. Хим. Журн. – 2000г, Т. 7 - № 3- С.99-103.
3. Maystrenko V.N., Ilyasova R.R., Sapelnikova S.V. The Use of Carbon Paste Electrodes Modified by Silica Adsorbents for Selective Determination of Chlorphenols. // Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, Louisiana, March 12-17, 2000: PITTCON – 2000/ New Orleans, 2000.
4. Майстренко В.Н., Ильясова Р.Р. Экстракция и вольтамперометрическое определение производных фенола на угольно-пастовых электродах, модифицированных неподвижными хроматографическими фазами. // Тез. докл. 11-ой конференции по экстракции. – М. – 1998г. – С.207.
5. Майстренко В.Н., Ильясова Р.Р. Концентрирование и вольтамперометрическое определение хлорфенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных неподвижными хроматографическими фазами. // Тез. докл. 3-ей Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-98» с международным участием. – Краснодар. – 1998г. – С.315.
6. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р. Селективное вольтамперометрическое определение замещенных фенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных пористыми полимерными сорбентами. // Тез. докл. 5-ой Всероссийской конференции «Электрохимические методы анализа». – М. – 1999г. – С.146.
7. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р., Кудашева Ф.Х. Модифицирование угольно-пастовых электродов как способ повышения чувствительности и селективности вольтамперометрических определений. // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» – М. – 2000г. – С.328.
8. Майстренко В.Н., Сапельникова С.В., Ильясова Р.Р., Кудашева Ф.Х. Избирательное концентрирование и вольтамперометрическое определение нитрофенолов на угольно-пастовых электродах, модифицированных диатомитами. // Тез. докл. 1V-ой Всероссийской конференции «Экоаналитика-2000» с международным участием по анализу объектов окружающей среды. – Краснодар. – 2000г. – с.318.

Ильсова Римма Рашитовна

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТАМИ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫХ
ЭЛЕКТРОДАХ**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

*Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 22.05.2001 г. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Компьютерный набор.
Отпечатано на ризографе. Гарнитура Times.
Усл.печ.л. 1.17. Уч.-изд.л. 1,04. Тираж 100 экз. Заказ 335.

*Редакционно-издательский центр Башкирского университета.
Отпечатано на множительном участке Башкирского университета.
450074. Уфа, ул. Фрунзе, 32. Тел.: (3472)236-710*

