

УДК 543.25

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЯДА АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕДНОМ И СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Е.А. Осипова, Т. Абиат, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала исследовано поведение ряда алифатических аминов (метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, диэтиламина, бутиламина) на модифицированном медном и серебряном электродах. Установлено, что в присутствии аминов величины площадей пиков окисления меди и серебра линейно возрастают с увеличением концентрации добавленного органического соединения. По чувствительности электродов к изученным соединениям их можно расположить в ряд: триметиламин < бутиламин < этиламин < метиламин < диэтиламин < диметиламин (медный электрод) и метиламин < триметиламин < этиламин < бутиламин < диметиламин (серебряный электрод).

Амины – класс органических соединений, широко востребованный во многих сферах деятельности человека. Оптимальный путь их определения в сложных объектах – использование различных вариантов жидкостной хроматографии. В последнее время все больше внимания уделяется применению в жидкостной хроматографии амперометрических детекторов, благодаря простоте их конструкции, дешевизне, высокой чувствительности и селективности. При определении аминов наиболее перспективны амперометрические детекторы с металлическими индикаторными электродами, изготовленными из разных по природе материалов: серебра [1–4], золота [4–6], меди [5, 7], никеля [5, 8–10], платины [5, 11] и их сплавов [4, 9]. В ряде случаев это позволяет осуществлять детектирование без предварительной дериватизации определяемых соединений, значительно осложняющей проведение анализа. Особую важность проблема приобретает в случае алифатических аминов, механизм окисления которых в водных растворах достаточно сложен, и электродный материал должен обладать способностью, во-первых, участвовать в реакции переноса кислорода от воды к окисляющейся частице [9] и, во-вторых, при окислении давать ионы, которые могут химически взаимодействовать с аминогруппой.

Среди перечисленных выше электродных материалов для амперометрического детектирования аминов в хроматографическом анализе наиболее перспектив-

ными представляются серебро и медь. В работах [1, 7, 12–13] было показано, что при взаимодействии ионов меди(II) и серебра(I), образующихся в результате анодного окисления медного и серебряного электродов, с присутствующими в растворе комплексообразующими соединениями, в частности аминокислотами, происходит заметное увеличение скорости процесса растворения электродного материала. Реакция образования комплексов имеет псевдопервый порядок [7, 12], поэтому высота наблюдаемого при этом на вольтамперограмме анодного пика линейно зависит от концентрации аминокислоты [13].

Целью настоящей работы является сравнительное изучение вольтамперометрического поведения некоторых алифатических аминов на модифицированном оксидом меди(I) медном и серебряном электродах.

Экспериментальная часть

Работу проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», Россия), подключенном по трехэлектродной схеме (компьютерное управление). В качестве рабочих использовали медный и серебряный электроды, изготовленные из медного и серебряного стержней (диаметр 5 и 1,5 мм соответственно), помещенных в тефлоновый корпус. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод, а электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ), относительно которого даны все приведенные в работе

потенциалы. Регенерацию поверхности индикаторных электродов осуществляли механически путем шлифования и полировки на беззольном фильтре, смоченном этанолом. Поверхность медного электрода электрохимически модифицировали слоем оксида меди(I), выдерживая электрод в течение 15 мин в 5 М HNO_3 при потенциале $-0,25$ В (относительно платинового электрода).

В работе применяли следующие реактивы: HNO_3 («х.ч.»), KOH («ч.д.а.»), Na_2HPO_4 («х.ч.»), KH_2PO_4 («х.ч.»), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ («ч.»), метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин, диэтиламин, бутиламин («хроматографич.»). Рабочие растворы готовили на бидистиллированной воде. Измерение pH растворов проводили стеклянным электродом на рН-метре рН-121, электродом сравнения служил ХСЭ.

Результаты и их обсуждение

Медный электрод. Поведение алифатических аминов (метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, диэтиламина, бутиламина) на модифицированном оксидом меди(I) медном электроде было изучено методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. В качестве фоновых растворов опробованы фосфатный и боратный буферные растворы. Выбраны условия проведения эксперимента, обеспечивающие получение максимального по высоте и четкого по форме пика электроокисления меди(I): фон – 0,1М фосфатный буферный раствор (pH 6,7), регистрацию анодно-катодных циклических вольтамперограмм проводили со скоростью изменения потенциала 50 мВ/с в диапазоне от -300 мВ до 800 мВ.

Некоторые характеристики электродного процесса окисления меди(I) в присутствии алифатических аминов приведены в табл. 1, откуда следует, что процесс окисления меди(I) до меди(II) при анодной развертке потенциала протекает необратимо с образованием четкого пика с потенциалом максимума ~ 10 мВ. При добавлении аминов потенциал максимума пика окисления меди(I) смещается в менее положительную область потенциалов, что свидетельствует об образовании ионами меди(II) комплексов с аминами и облегчении процесса окисления меди(I). В присутствии аминов степень обратимости процесса окисления меди(I) повышается. На рис. 1 показано влияние диметиламина на параметры пика окисления меди(I) до меди(II).

При изучении влияния скорости развертки потенциала на параметры пика электроокисления меди(I) показано, что с увеличением скорости развертки потенциала от 10 до 200 мВ/с необратимость электродного процесса увеличивается (разность потенциалов катодного и анодного пиков возрастает). Значение критерия скорости $X_v = \frac{\partial \lg I}{\partial \lg v}$ (I – величина тока пика, мкА, v – скорость развертки потенциала, В/с) во всех случаях близко к 1, что характерно для процессов, осложненных адсорбцией [14].

Высота и площадь пиков окисления меди(I) при введении аминов в фоновый раствор линейно возрастают с увеличением концентрации добавленного органического соединения ($n \times 10^{-4}$ М). Из данных табл. 1 видно, что по чувствительности электрода к изученным соединениям их можно расположить в ряд: триметиламин < бутиламин < этиламин < метиламин < диэтиламин < диметиламин.

Серебряный электрод. Согласно литературным данным [2, 3], при изучении вольтамперометрического поведения аминов на серебряном электроде целесообразно использовать растворы щелочей в качестве фоновых (0,1; 0,2; 0,5 и 0,7 М растворы KOH в случае диметиламина и 0,1 и 0,7 М растворы KOH в случае остальных аминов). Анодно-катодные циклические вольтамперограммы регистрировали со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с в интервале от -100 до 1000 мВ.

Как показано на рис. 2, процесс окисления серебра на фоне KOH указанных концентраций протекает необратимо в две стадии: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag(I)}$ (I пик) и $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag(II)}$ (II пик). Видно, что в присутствии аминов высота и площадь анодных пиков окисления серебра увеличиваются. При добавлении аминов потенциал максимума пиков окисления серебра смещается в более положительную область, что свидетельствует об увеличении необратимости процессов.

Величина площади пиков окисления серебра линейно возрастает с увеличением концентрации аминов. Характеристики концентрационных зависимостей площадей I и II пиков окисления серебра в присутствии некоторых аминов представлены в табл. 2, данные которой свидетельствуют о том, что в случае триметиламина площадь пиков окисления серебра изменяется незначительно, т.е. серебряный электрод непригоден для определения триметиламина. Определение метиламина следует проводить, измеряя площадь I пика окисления серебра. Определе-

Таблица 1

Некоторые характеристики изученных соединений на модифицированном медном электроде

Соединение	$C \times 10^4, M$	E_a, mB	E_k, mB	$\Delta E, mB$	$K \times 10^{-6}$
Метиламин	0	9	-210	219	2,4
	3,3	0	-203	203	
	6,6	-3	187	184	
	9,9	-3	-174	171	
	13	-3	-165	162	
	17	-3	-161	158	
Диметиламин	0	14	-221	235	3,4
	3,3	5	-209	214	
	6,6	1	-186	187	
	9,9	-4	-178	174	
	13	-10	-181	171	
	17	-12	-186	174	
Триметиламин	0	16	-210	226	1,8
	3,3	9	-209	218	
	6,6	9	-207	216	
	9,9	6	-198	204	
	13	0	-187	187	
	17	-4	-184	180	
Этиламин	0	3	-207	210	2,0
	3,3	0	-194	194	
	6,6	-5	-178	173	
	9,9	-7	-172	165	
	13	-10	-173	163	
	17	-10	-171	161	
Диэтиламин	0	8	-221	229	2,8
	3,3	5	-220	225	
	6,6	4	-207	211	
	9,9	1	-187	188	
	13	0	-178	178	
	17	-7	-182	175	
Бутиламин	0	17	-236	253	2,0
	3,3	4	-212	216	
	6,6	-3	-197	194	
	9,9	-4	-195	191	
	13	-6	-194	188	
	17	-9	-193	184	

Примечание. K – коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона градуировочного графика $S_n = Kx + B$, где x – концентрация амина, M ; S_n – площадь анодного пика окисления меди(I) на циклической вольтамперограмме, у.е.; K, M^{-1}).

Таблица 2

Величины коэффициентов чувствительности и диапазоны определяемых содержаний аминов на серебряном электроде при разных концентрациях фонового раствора

Амин	$K \times 10^{-6}$			
	I пик (диапазон определяемых содержаний, М)		II пик (диапазон определяемых содержаний, М)	
	КОН 0,1 М	КОН 0,7 М	КОН 0,1 М	КОН 0,7 М
Метиламин	19,2 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $6,6 \times 10^{-4}$)	19,8 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $6,6 \times 10^{-4}$)	–3,3 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $6,6 \times 10^{-4}$)	5,5 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,3 \times 10^{-3}$)
Диметиламин	13,1 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	4,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	10,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	3,4 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $9,9 \times 10^{-4}$)
Триметиламин	0,9 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $9,9 \times 10^{-4}$)	1,2 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	–0,9 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	2,2 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $6,6 \times 10^{-4}$)
Этиламин	9,3 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,3 \times 10^{-3}$)	6,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,3 \times 10^{-3}$)	8,6 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,3 \times 10^{-3}$)	11,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)
Бутиламин	12,6 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $9,9 \times 10^{-4}$)	4,1 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	9,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	11,1 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)

ние диметиламина, этиламина и бутиламина возможно по изменению площади как I, так и II пиков окисления серебра.

В табл. 3 представлена зависимость площади I и II пиков окисления серебра в присутствии диметиламина от концентрации раствора КОН. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что при концентрации $\text{KOH} > 0,2$ М происходит резкое уменьшение чувствительности определения амина с использованием серебряного электрода. В целом, чувствительность определения аминов по увеличению площади II пика окисления серебра в растворе 0,1 М КОН изменяется в ряду: метиламин < триметиламин < этиламин < бутиламин < диметиламин.

Изучено влияние скорости развертки потенциала на параметры пиков электроокисления серебра (табл. 4, 5). Значения критерия скорости электроодного процесса $X_v = \partial \lg I / \partial \lg v$, соответствующего I пику окисления серебра, для всех изученных аминов лежат в интервале 0,62–0,85 на фоне 0,1 М КОН, что свидетельствует о существовании адсорбционных

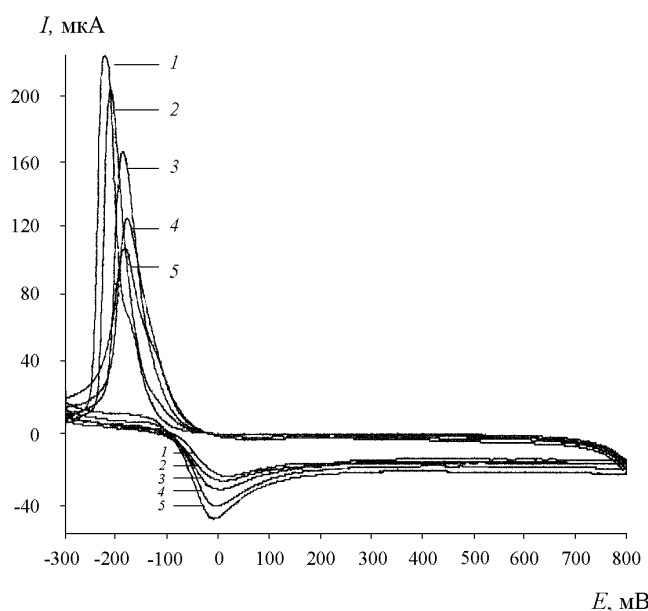


Рис. 1. Анодно-катодные циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на модифицированном медном электроде при разных концентрациях диметиламина, М: 1 – 0; 2 – $3,3 \cdot 10^{-4}$; 3 – $6,6 \cdot 10^{-4}$; 4 – $9,9 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,3 \cdot 10^{-3}$; фон: 0,1 М фосфатный буферный раствор, рН 6,7; $V = 50$ мВ/с

Таблица 3

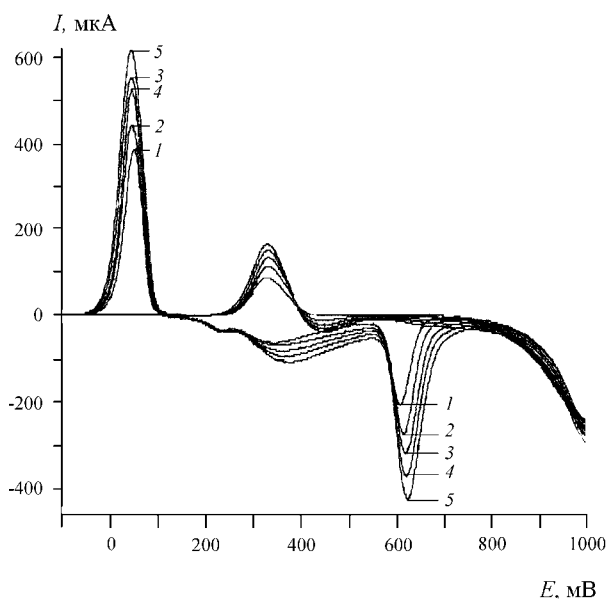


Рис. 2. Анодно-катодные циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на серебряном электроде при разных концентрациях бутиламина, М: 1 – 0; 2 – $3,3 \cdot 10^{-4}$; 3 – $6,6 \cdot 10^{-4}$; 4 – $9,9 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,3 \cdot 10^{-3}$; фон: 0,7 М КОН; $V = 20$ мВ/с

Зависимость коэффициентов чувствительности (диметиламин) от концентрации фонового электролита КОН

Концентрация КОН, М	$K \times 10^{-6}$	
	I пик (диапазон определяемых содержаний, М)	II пик (диапазон определяемых содержаний, М)
0,1	13,1 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	10,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)
0,2	10,8 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	4,7 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)
0,5	5,1 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	4,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)
0,7	4,0 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $1,7 \times 10^{-3}$)	3,4 ($3,3 \times 10^{-4}$ – $9,9 \times 10^{-3}$)

Таблица 4

Величины критериев скорости процессов окисления серебра в присутствии алифатических аминов при разных концентрациях фонового электролита КОН

Амин	$X_v = \frac{\partial \lg I}{\partial \lg v}$			
	I пик (диапазон скоростей развертки, В/с)		II пик (диапазон скоростей развертки, В/с)	
	КОН 0,1 М	КОН 0,7 М	КОН 0,1 М	КОН 0,7 М
Метиламин	0,62 (0,01–0,15)	0,49 (0,01–0,05)	0,92 (0,01–0,04)	0,40 (0,01–0,07)
Диметиламин	0,66 (0,01–0,15)	0,53 (0,01–0,05)	1,01 (0,01–0,04)	0,32 (0,01–0,04)
Триметиламин	0,85 (0,01–0,15)	0,72 (0,01–0,15)	0,17 (0,01–0,04)	0,51 (0,01–0,05)
Этиламин	0,80 (0,01–0,15)	0,28 (0,01–0,04)	0,70 (0,01–0,04)	0,62 (0,01–0,04)
Бутиламин	0,66 (0,01–0,15)	0,73 (0,01–0,15)	0,57 (0,01–0,04)	0,66 (0,01–0,04)

ограничений в механизме изученных электродных процессов [14]. Величина X_v , соответствующая II пику окисления серебра на фоне 0,1 М КОН, изменяется от 0,17 (триметиламин), что характерно для процессов, имеющих кинетические ограничения, до 1,01 (ди-

метиламин), что характерно для процессов, осложненных адсорбцией [14]. Это указывает на различия в характере влияния аминов на процесс окисления серебра. Аналогичная картина наблюдается и на фоне 0,7 М КОН. В табл. 5 приведены данные, показыва-

Таблица 5

Зависимости величины критерия скорости процессов окисления серебра в присутствии диметиламина от концентрации фонового электролита КОН

Концентрация КОН, М	$X_v = \frac{\partial \lg I}{\partial \lg v}$	
	I пик (диапазон скоростей развертки, В/с)	II пик (диапазон скоростей развертки, В/с)
0,1	0,66 (0,01–0,15)	1,01 (0,01–0,04)
0,2	0,75 (0,01–0,15)	0,52 (0,01–0,04)
0,5	0,72 (0,01–0,15)	0,42 (0,01–0,05)
0,7	0,53 (0,01–0,05)	0,32 (0,01–0,04)

ющие, как меняется характер процесса окисления серебра в присутствии диметиламина в зависимости от концентрации щелочи. Так, например, величина X_v , соответствующая II пику окисления серебра, закономерно изменяется от 1,01 на фоне 0,1 М КОН (адсорбционные осложнения процесса) до 0,32 на фоне 0,7 М КОН (кинетические ограничения процесса). Это говорит о возможном участии гидроксид-ионов в электродном процессе, которое становится более заметным при увеличении концентрации КОН.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицированный медный электрод является, очевидно, более предпочтительным для амперометрического детектирования алифатических аминов в жидкостной хроматографии, поскольку поведение аминов на серебряном электроде является более сложным и подвержено действию значительно большего числа факторов по сравнению с модифицированным медным электродом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R., Scanlon B. // Can. J. Chem. 1969. **47**. P. 3729.
- Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R., MacDonald K.I., Scanlon B. // Tetrahedron 1970. **26**. P. 1109.
- Hampson N.A., Lee J.B., Morley J.R., MacDonald K.I. // Electrochim. Acta. 1972. **17**. P. 921
- Johll M.E., Asala K.S., Swarts M., Anderegg J.W., Johnson D.C. // Electroanalysis. 2000. **12**. N 4. P. 248.
- Luo P., Zhang F., Baldwin R.P. // Anal. Chim. Acta. 1991. **244**. P. 169.
- Dobberpuhl D.A., Hoekstra J.C., Johnson D.C. // Anal. Chim. Acta. 1996. **322**. P. 55.
- Stulik K., Pacakova V., Le K., Hennissen B. // Talanta. 1988. **35**. N 6. P. 455.
- Hui B.S., Huber C.O. // Anal. Chim. Acta. 1982. **134**. P. 211.
- Casella I.G., Rosa S., Desimoni E. // Electroanalysis. 1998. **10**. N 15. P. 1005.
- Pletcher D., Fleischmann M., Korinek K. // J. Electroanal. Chem. 1971. **33**. P. 478.
- Huerta F., Morallon E., Perez J.M., Vazquez J.L., Aldaz A. // J. Electroanal. Chem. 1999. **469**. P. 159.
- Kok W.T., Hanekamp H.B., Bos P., Frei R.W. // Anal. Chim. Acta. 1982. **142**. P. 31.
- Hampson N.A., Lee J.B., MacDonald K.I. // J. Electroanal. Chem. 1972. **34**. P. 91.
- Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. М., 1983. С. 136.

Поступила в редакцию 08.08.04

VOLTAMMETRIC BEHAVIOR OF SERIES OF ALIPHATIC AMINES ON MODIFIED COPPER AND SILVER ELECTRODES

E.A. Osipova, T. Abyat, O.A. Shpigun

(Division of Analytical Chemistry)

The behavior of series of aliphatic amines on modified copper and silver electrodes is investigated by method of linear potential sweep cyclic voltammetry. It is shown that in the presence of the amines, the area of oxidation peaks of copper and silver rise linearly with increasing concentration of added organic compound. According to sensitivity electrodes to studied compounds one can ordered: trimethylamine < butylamine < ethylamine < methylamine < diethylamine < dimethylamine (copper electrode) and methylamine < trimethylamine < ethylamine < butylamine < dimethylamine (silver electrode).