

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.6.076.328.99

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО МЕДНОГО МИКРОЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИРТОВ

**А.Ю. Мартынов<sup>@</sup>, Т.В. Ситникова, М.А. Лазов, И.Ю. Ловчиновский,  
Н.К. Зайцев**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: martynov\_leonid@mail.ru*

*Описан способ изготовления медного микродискового электрода оригинальной конструкции на основе медной проволоки диаметром 50 мкм, вплавленной в боросиликатное стекло. Электрохимические свойства медного микроэлектрода изучены методом постоянно-токовой циклической вольтамперометрии в 2 М растворе NaOH в диапазоне потенциалов от -1.1 до +0.8 В (относительно насыщенного Ag/AgCl-электрода). Для улучшения электрохимического отклика предложен способ двухстадийной активации электрода на основе процедуры растворения/переосаждения меди с последующей поляризацией в щелочной среде. Морфологические и физико-химические изменения поверхности меди после активации подтверждены методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Эффективность процедуры активации проверена путем проведения хроноамперометрического определения спиртов: метанола, этанола и этиленгликоля. Прослежено влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала спиртов, позволившее выбрать оптимальные условия проведения амперометрических измерений. Определены метрологические характеристики методики, проведена проверка правильности. Активированный медный микроэлектрод применен для определения этанола в фармацевтической и других видах продукции.*

**Ключевые слова:** *медный микроэлектрод, электрохимическая активация, рентгенфотоэлектронная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, спирты.*

### USING AN ACTIVATED COPPER MICROELECTRODE FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ALCOHOLS

**L.Yu. Martynov<sup>@</sup>, T.V. Sitnikova, M.A. Lazov, I.Yu. Lovchinovsky,  
N.K. Zaitsev**

*Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow 119571, Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: martynov\_leonid@mail.ru*

*A method for fabricating a copper microdisk electrode of an original design based on 50 μm diameter wire sealed in borosilicate glass is described. The electrochemical properties of the copper microelectrode were studied by the method of steady-state voltammetry in a 2 M NaOH solution in the potential range from -1.1 to 0.8 V (versus saturated Ag/AgCl-electrode). In order to improve the electrochemical response a method for two-stage electrode activation based on a copper dissolution / redeposition procedure followed by polarization in an alkaline medium is suggested.*

*Morphological and physico-chemical changes on copper surface after activation were examined by atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. After this procedure, the electrode showed a heterogeneous morphology with coarse texture and high roughness parameters, and a layer of catalytically active Cu(III) species was formed on copper surface. The best results were achieved with an activation time of 60 s and a polarization potential of  $-0.3$  V. The effectiveness of the activation procedure was tested during the chronoamperometric determination of methanol, ethanol and ethylene glycol. Factors affecting the formation of the analytical signal of alcohols were studied, and optimal conditions of amperometric measurements were selected on their basis. Under optimal conditions, the metrological characteristics of the method were determined. The peak current response increases linearly with alcohols concentration over the range  $0.01 - 0.45$  M ( $0.04 - 3\%$  v/v). The repeatability of the electrode response was evaluated as  $3.8\%$  ( $n = 10$ ). The activated copper microelectrode was used for the determination of ethanol in pharmaceutical and other products.*

**Keywords:** copper microelectrode, electrochemical activation, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, alcohols.

## Введение

Первичные алифатические спирты – метанол и этанол, а также простейший двухатомный спирт – этиленгликоль являются продуктами многотоннажного производства и находят широкое применение в различных областях химической, пищевой, фармацевтической и энергетической промышленности. Так, метиловый спирт привлекает большое внимание в качестве топлива в прямых топливных элементах [1]; этанол является основой биодизеля – «топлива будущего», которое должно стать одним из наиболее важных альтернативных источников энергии [2]; этиленгликоль, наряду с метанолом, используется в нефтегазовой отрасли, в частности, для ингибирования образования гидратов газа [3]. В связи с этим спирты могут попадать в окружающую среду, оказывать негативное влияние на природные объекты и неблагоприятно воздействовать на самочувствие человека. Вследствие высокой токсичности они способны вызывать сильные отравления, тяжелые физиологические нарушения (слепота, почечная недостаточность) и необратимые изменения в организме, зачастую с летальным исходом. Разработка и совершенствование методик количественного определения и мониторинга содержания выше указанных спиртов в технологических процессах представляется важной химико-аналитической задачей.

Согласно литературным данным [4–12], основными инструментальными методами анализа спиртов являются спектрофотометрия [4], газовая и жидкостная хроматография [5–8], масс-спектрометрия [9], инфракрасная спектроскопия в ближней и средней области [10], флуориметрия [11] и колориметрия [12]. Несмотря на высокую чувствительность и информативность, большинство из перечисленных методов предполагает применение дорогостоящего оборудования, привлечение высококвалифицирован-

ных операторов, проведение достаточно трудоемкой процедуры дериватизации аналитов. Кроме того, при рутинном и потоковом анализе требуется большая скорость измерений и высокая степень автоматизации в сочетании с низкой стоимостью.

В достаточно полной мере перечисленным требованиям отвечают электрохимические методы анализа, в частности, вольтамперометрия и амперометрия с использованием твердотельных электродов на основе платины, золота, серебра, кобальта и никеля, а также оксидов переходных металлов, осажденных на стеклоуглеродных подложках [13–15]. Вольтамперометрические измерения содержания спиртов могут осуществляться за короткий промежуток времени в автоматическом режиме и характеризуются пределом обнаружения на уровне  $0.03-0.01\%$  об. ( $10^{-5}-10^{-4}$  М).

Предметом большого интереса продолжают оставаться материалы, которые обладают электрохимической активностью в отношении анодного окисления спиртов. В работах [16–18] сообщается о применении медных электродов для определения метанола, этанола, этиленгликоля и глицерина в модельных растворах, суррогатном алкоголе и топливе. Преимущества меди в качестве электродного материала обусловлены ее относительной дешевизной, механической прочностью, высокой электропроводностью, а также возможностью регенерации и модификации ее поверхности. В отличие от электродов из благородных металлов медный электрод способен сохранять чувствительность в течение длительного времени (более 3-х месяцев), в то время как на платиновом и золотом электродах происходит постепенная адсорбция продуктов реакции, приводящая к пассивации их поверхности и быстрому снижению отклика по отношению к аналиту. Кроме того, по сравнению с другими переходными металлами, медь при анодном окислении спиртов проявляет более высокую каталитическую активность в системе Cu(II)/Cu(I) [19, 20].

Улучшения аналитических характеристик в вольтамперометрическом анализе можно добиться либо путем миниатюризации электродов и электродных систем [21], либо модификацией их поверхности [22]. Первый из перечисленных подходов касается всех без исключения материалов и может быть использован, в том числе, для создания микроэлектродных ансамблей на основе меди. По сравнению с макроэлектродами, площадь поверхности которых обычно составляет 0.02–1 см<sup>2</sup>, геометрические размеры микроэлектродов сопоставимы с толщиной диффузионного слоя, и, как следствие, происходит изменение механизма массопереноса деполаризатора, и устанавливается квазисферический диффузионный режим.

Измерения на микроэлектродах имеют ряд важных преимуществ.

1. Согласно общему выражению для предельного тока  $I$  [22]

$$I(t) = nFAD \frac{C^0}{\sqrt{\pi DT}} + nFAD \frac{C^0}{r_0}$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электродных реакциях;

$F$  – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

$A$  – площадь электрода, см<sup>2</sup>;

$C^0$  – объемная концентрация, моль/л;

$D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;

$r_0$  – радиус сферического электрода, мкм,

на микроэлектродах с радиусом  $r_0$  в диапазоне от 1 до 100 мкм диффузионный ток быстро достигает предельного значения для соответствующей концентрации, и устанавливается стационарный режим. По этой причине вольтамперограммы на микроэлектродах имеют форму классических полярографических волн с горизонтальным плато. Они могут быть измерены при высокой скорости развертки потенциала в диапазоне времени 10–100 нс даже при отсутствии перемешивания раствора. Высокие скорости развертки позволяют существенно повысить величину аналитического сигнала и уменьшить продолжительность его регистрации. Это весьма важно, особенно при вольтамперометрических измерениях в потоке или в условиях непостоянства состава электролита.

2. Для микроэлектродов характерно незначительное влияние омического падения напряжения  $\Delta U_0$ , которое для обычных электродов приводит к искажению вольтамперных кривых в виде уширения пиков. В случае сферических микроэлектродов для  $\Delta U_0$  справедливо выражение [22]

$$\Delta U_0 = \frac{i}{4\pi\chi r_0} = \frac{r_0 j}{\chi}$$

где  $\chi$  – удельная электропроводность раствора электролита, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

Из уравнения следует, что  $\Delta U_0$  зависит только от сопротивления раствора вблизи микроэлектрода и не зависит от расположения электрода сравнения. Низкие значения  $\Delta U_0$ , обусловленные микрометровыми размерами  $r_0$ , позволяют проводить измерения в чистых растворителях без добавления фонового раствора, причем вольтамперограммы не искажаются даже в случае двухэлектродных ячеек.

3. Применение микроэлектродов позволяет достичь выигрыша и в чувствительности анализа, ограниченной в случае макроэлектродов емкостным током  $I_c$ . Емкостной ток пропорционален удельной емкости двойного электрического слоя  $C_D'$ , скорости развертки потенциала  $dE/dT$  и площади поверхности электрода  $A$  [22]:

$$I_c = \frac{dE}{dt} \cdot C_D' \cdot A.$$

Ввиду маленького радиуса микроэлектродов скорость падения емкостного тока исключительно высокая, благодаря чему они могут применяться в импульсных методах вольтамперометрии и проточных системах.

Использование меди в качестве анода для каталитического окисления также напрямую зависит от состояния ее поверхности по причине низкой скорости переноса электрона и высоких значений потенциала окисления. Для улучшения электрохимического сигнала предложено проводить процедуру активации поверхности электрода [23]. Она включает в себя генерацию свежих слоев меди путем ее восстановления из раствора CuSO<sub>4</sub>, за счет чего происходит увеличение шероховатости и пористости поверхности. Аналогичного результата можно достичь, используя другую стратегию, когда активация медного электрода осуществляется с помощью ряда стадий окисления/восстановления (анодное растворение меди и последующее переосаждение окисленного материала) без использования растворов для меднения [24]. Впервые данный способ был применен при катодном восстановлении нитритов на медном электроде: он позволил в значительной степени повысить чувствительность и точность анализа за счет регулирования состава и структуры электродной поверхности в контролируемых условиях [25, 26].

На основании вышеизложенного целью настоящей работы явилась разработка способа изготовления медного микроэлектрода с активированной поверхностью с последующим изучением ее морфологии, структуры и электрохимических свойств, а также его использование в качестве амперометри-

ческого датчика для определения спиртов (метанола, этанола и этиленгликоля) в водных растворах и в фармацевтической и других видах продукции.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** В работе использовали следующие реактивы: спирт метиловый  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Sigma-Aldrich, 99.8%), спирт этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (99%, Lancaster), этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  («х.ч.», Химмед), гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  («х.ч.», Химмед) и декагидрат сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», Химмед). Рабочие растворы спиртов готовили путем последовательного разбавления исходных веществ в дистиллированной воде. Фоновые растворы получали разбавлением соответствующих исходных растворов солей, приготовленных по точным навескам.

**Изготовление медного микроэлектрода.** Для изготовления медного микроэлектрода использовали медную проволоку (Cu 99.9%) диаметром 50 мкм. Десять медных нитей приклеивали к стеклянной палочке длиной 10 см. «Ансамбль» из десяти концентрически расположенных медных нитей помещали в толстостенный капилляр из боросиликатного стекла, после чего из него с помощью масляного насоса выкачивали воздух ( $p = 10^{-3}$  мм рт. ст.). В кольцевой печи, подключенной для регулировки напряжения к ЛАТРу (~ 80 В/1.5 А), путем постепенного нагрева медные нити герметично запаивали в боросиликатное стекло. Полученный таким образом цилиндрический моноблок с вплавленными в него медными нитями алмазной пилой разрезали на штапики длиной 3-4 см, после чего их припаивали к стеклянной трубке длиной 100 мм, служившей корпусом электрода. Для подключения микроэлектрода к измерительному устройству к медным нитям с помощью сплава Вуда припаивали МГТФ-кабель с BNC-разъемом. Конструкция микроэлектрода показана на рис. 1.

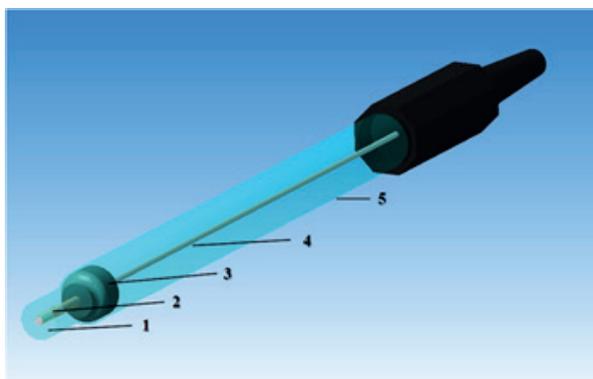


Рис. 1. Конструкция медного микроэлектрода:

- 1 – рабочая поверхность электрода;
- 2 – медная проволока; 3 – сплав Вуда;
- 4 – провод-контакт; 5 – корпус электрода.

Перед работой торец микроэлектрода последовательно полировали с помощью наждачной бумаги № 400, 800, 1000 и 2000. На последней стадии использовали алмазную пасту АСМ 10/7 НВМ. После полировки поверхность электрода протирали фильтровальной бумагой, смоченной в этиловом спирте, три раза ополаскивали дистиллированной водой и вытирали сухой тканью.

**Методика активации микроэлектрода.** Активацию поверхности медного электрода проводили в две стадии. На первом этапе электрод поляризовали в 0.1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 2.0) при потенциале +0.6 В (анодное растворение) и затем при потенциале -1.0 В (катодное переосаждение) в течение 15, 30 и 60 с. Раствор при этом перемешивали с помощью магнитной мешалки и продували аргоном. На втором этапе электрод помещали в 1.0 М раствор  $\text{NaOH}$  и поляризовали в диапазоне потенциалов от -100 до -600 мВ в течение определенного промежутка времени при интенсивном перемешивании.

Морфологические изменения медной поверхности до и после активации исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) полуконтактным способом с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47PRO (НТ-МДТ, Россия) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с типичной резонансной частотой около 150 кГц.

Состояние поверхности электрода контролировали с помощью цифрового микроскопа Levenhuk DTX 90 (Levenhuk Inc., США).

Для контроля состава медной поверхности применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на приборе Escalab МК-2 (VG Scientific, Великобритания). Образцы вынимали из раствора, высушивали, фиксировали на держателе вакуумным скотчем, и после введения в спектрометр проводили измерения без дополнительной обработки. Давление в камере анализа составляло до  $3 \cdot 10^{-9}$  мбар ( $3 \cdot 10^{-7}$  Па). В качестве источника рентгеновского излучения служил магниевый анод с энергией фотонов  $\text{Mg K}_\alpha$  1253.6 эВ. Математическое разложение спектров проводили на программе XPSPEAK 4.1. Определение форм содержания меди проводили при разложении спектра основного пика линии  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  и спутников по энергиям связи. За эталонные значения энергий связи и ширины принимали данные, приведенные в табл. 1 [27].

**Электрохимические измерения.** Электрохимические измерения осуществляли на автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе Экотест-ВА-3 (ООО Эконикс-Эксперт, Россия) в трехэлектродном режиме, управление которым осуществлялось с помощью компьютерной программы Экотест-ВА. В качестве электрода сравнения при-

меняли одноключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3.5 (насыщенный КСl), вспомогательным электродом служил платиновый электрод ЭПВ-1 (НПО «Измерительная техника», Россия). Электрохимическую ячейку не термостатировали, измерения проводили при комнатной температуре ( $22 \pm 2$  °C). Содержание спиртов определяли в хроноамперометрическом режиме и режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1100 до 900 мВ, скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Анализируемые растворы перед измерениями продували аргоном в течение 5 мин для удаления кислорода.

### Результаты и их обсуждение

Одной из наиболее распространенных конфигураций микроэлектродов является микродиск, который обычно изготавливается из металлической проволоки, запрессованной в изолятор. Комбинация металли-

ческой меди с боросиликатным стеклом вследствие их близких температурных коэффициентов расширения гарантирует качественное уплотнение между электродным материалом и стеклянным корпусом. В случае микроэлектродов это имеет особенное значение ввиду чрезвычайно высокого соотношения площади впаиванной кромки к площади поверхности. В отличие от оксидов и полимеров стекло является более инертным изоляционным материалом, что позволяет избежать взаимодействия корпуса электрода с раствором и обеспечивает требуемое идеальное уплотнение в течение длительных промежутков времени при использовании электрода и в водных, и в неводных средах.

На рис. 2 представлены микрофотографии торца корпуса электрода с впаянными медными нитями. Отчетливо видно, что медная проволока в стеклянном блоке плотно запрессована, а толщина линии спая пренебрежимо мала по сравнению с диаметром поверхности нити.



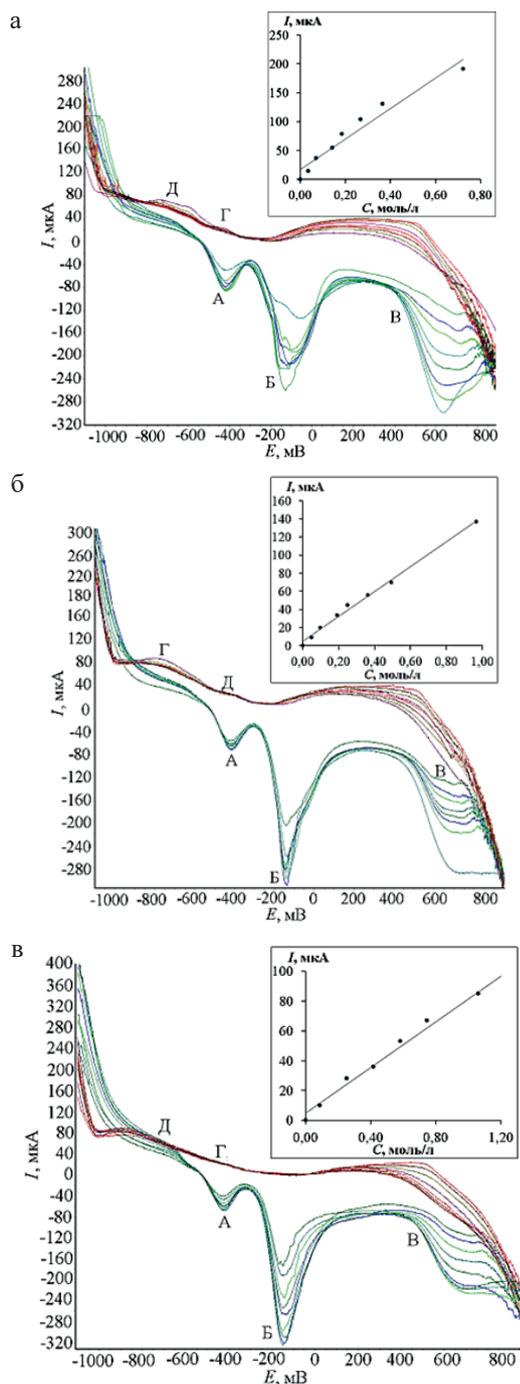
Рис. 2. Фотографии торцевой поверхности корпуса микроэлектрода (А) и впаянной медной проволоки (Б), полученные на цифровом микроскопе.

Электрохимическое поведение медного электрода в водных средах в достаточной мере зависит от рН раствора и концентрации фонового электролита. В щелочной среде оно определяется серией сложных реакций, происходящих последовательно и конкурентно. С использованием изготовленного медного микроэлектрода измерили циклическую вольтамперограмму фонового 2 М раствора NaOH до и после добавления спирта (рис. 3).

В области потенциалов менее -0.4 В (отн. Ag/AgCl-электрода) поверхность меди находится в неокисленной форме. При прямой развертке потенциала в области от -0.4 до +0.4 В наблюдаются анодные пики, соответствующие окислительно-восстановительным процессам Cu(0)/Cu(I) и Cu(I)/Cu(II) (пики А и Б). Переход Cu(0)/Cu(I) обусловлен окислением металлической меди до гидроксида меди(I) Cu(OH), который частично превращается в советующий оксид Cu<sub>2</sub>O. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к переходу Cu(I)/Cu(II), связанному с образованием на поверхности электрода слоев CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>. При потенциалах более +0.4 В на вольтамперограм-

ме формируется сигнал, характерный для окислительно-восстановительной пары Cu(II)/Cu(III) (пик В). Данный сигнал близок к потенциалу анодного выделения кислорода (+0.8 В), вызванного окислением воды, и может быть зафиксирован только в сильнощелочной среде при продувании раствора аргоном. Образующиеся при этом высоко реакционноспособные формы Cu(III), предположительно, в виде оксида Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и купратов CuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, лабильны и, согласно литературным данным, проявляют электрокаталитическую активность в процессах окисления. В катодной области потенциалов происходит восстановление меди до Cu(I) и Cu(0), которому отвечают широкие пики при -0.5 и -0.8 В (пики Г и Д).

Добавление в электрохимическую ячейку спирта, начиная с концентрации 0.2% об., приводит к появлению на вольтамперограмме электрохимической активности в областях потенциалов -0.19 – -0.18 и +0.65 – +0.70 В. Сигнал в форме максимума при потенциале -0.18 В (пик Б) соответствует окислению метанола, этанола и этиленгликоля до соответствующих ацетатных форм – формиата, ацетата



**Рис. 3.** Циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М фоновом растворе NaOH на медном микроэлектроде, при последовательном увеличении концентрации метанола (а), этанола (б) и этиленгликоля (в). На вставках: зависимость силы анодного тока окисления от концентрации спирта.

и оксалата, с последующей вероятной адсорбцией продуктов окисления на поверхности электрода [18]. Наблюдаемый анодный сигнал сигмоидальной формы в области потенциалов, соответствующей Cu(III) (пик В), обусловлен доокислением спирта и/или его адсорбированного соединения до диоксида углерода и карбоната. Природа спирта не оказыва-

ет заметного влияния на форму сигналов и не приводит к смещению потенциала их возникновения. Высота регистрируемого сигнала (пик В) линейно пропорциональна увеличению концентрации спирта (вставка на рис. 3) в рабочем растворе в диапазоне концентраций 0.2–4.0% об. с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.950–0.980$ . Форма сигнала в виде волны свидетельствует о сферической (трехмерной) диффузии субстрата к поверхности электрода.

Экспериментально установлено также (вольтамперограммы не приводятся), что при увеличении скорости развертки потенциала форма и величина регистрируемого сигнала не изменялись. Данное явление подтверждает микрометровые размеры изготовленного электрода. Оно обусловлено увеличением скорости массопереноса на единицу площади поверхности. При обратном сканировании потенциала наблюдается широкий максимум восстановления при потенциале около +0.40 В, что указывает на необратимость процесса.

Электрохимическая активность медной поверхности сильно зависит от морфологии, площади поверхности и структуры, которая, в свою очередь, будет определяться способом подготовки электрода перед электрохимическими измерениями. Предлагаемая нами стратегия активации медного микроэлектрода состоит из двух стадий.

Первая стадия – это процедура на основе процесса окисления/восстановления меди в кислой среде в течение различного времени. При потенциале +600 мВ (отн. Ag/AgCl-электрода) происходит анодное растворение меди, после чего при потенциале -1000 мВ доля ионов меди, образующихся на анодной стадии, пересаживается. Для оценки влияния этой процедуры на морфологию поверхности микроэлектрода с помощью атомно-силового микроскопа получены топографические изображения медного слоя до (рис. 4а) и после (рис. 4б) активации в течение 60 с.

Из полученных изображений следует, что процесс осаждения меди сильно влияет на морфологию поверхности электрода. Рельеф поверхности до активации (рис. 4а) является относительно гладким и однородным, высота и ширина вершин не превышает 0.2-0.3 мкм. При активации поверхность электрода имеет неоднородную морфологию (рис. 4б), высота и частота выступов на поверхности увеличивается, что приводит к формированию медного слоя с более грубой текстурой и высокими параметрами шероховатости. Поскольку анодное окисление спиртов определяется специфической адсорбцией их окисленных форм и концентрацией OH<sup>-</sup>-ионов в растворе, увеличение шероховатости медной поверхности способствует повышению чувствительности измерений. По сравнению с неактивированным электродом при проведении описанной стадии активации величина анодного сигнала окисления спирта увеличивается в два раза.

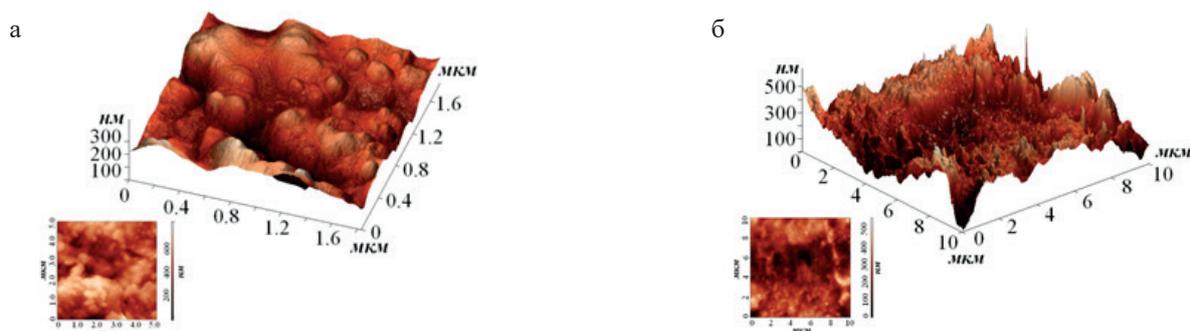


Рис. 4. Фотографии атомно-силового микроскопа поверхности медного электрода до активации (А) и после активации (Б) поверхности.

Вторая стадия активации – формирование на поверхности медного электрода слоя Cu(II)/Cu(III), выступающего в роли медиатора переноса электронов при окислении спиртов. Для этого проводили поляризацию электрода при различных потенциалах в течение 60 с в 1 М растворе NaOH. Согласно исследованию [28], степень образования Cu(III) зависит не только концентрации гидроксид-ионов, но и от первоначальной природы поверхности меди. На основании вольтамперометрических измерений установлено (рис. 5), что увеличение сигнала Cu(III) происходит при поляризации электрода в области -0.3 – -0.4 В, которая соответствует формированию пористого слоя Cu<sub>2</sub>O. Если электрод удерживается

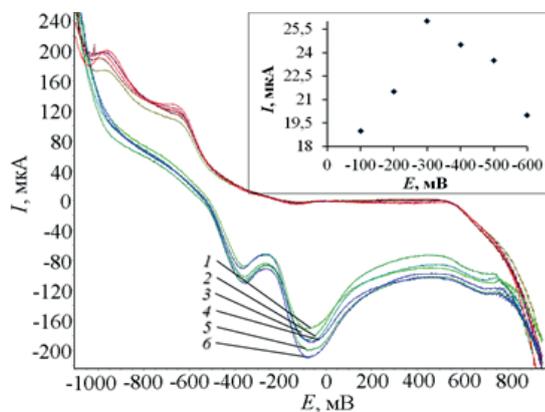


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 1 М раствора NaOH, измеренные с помощью медного микроэлектрода с предварительной поляризацией при потенциале (мВ): -100 (1); -200 (2); -300 (3); -400 (4); -500 (5); -600 (6) в течение 60 с. На вставке: зависимость силы тока анодного сигнала Cu(III) от потенциала поляризации.

при более положительных потенциалах, то это приводит к образованию пассивирующего слоя CuO с гораздо менее пористой структурой, что затрудняет электрохимические процессы в анодной области. В соответствии с вольтамперометрическими кривыми наибольший сигнал Cu(III) наблюдается при потенциале поляризации -0.3 В, и это указывает на то, что прекурсором слоя Cu(III), по-видимому, является

ся Cu(I). Таким образом, большие токовые сигналы Cu(III), в свою очередь, должны способствовать увеличению отклика электрода при окислении спиртов.

Электрохимическая модификация медной поверхности также подтверждается методом РФЭС с высоким разрешением, использованной для изучения состава поверхности меди до и после электрохимической активации (рис. 6).

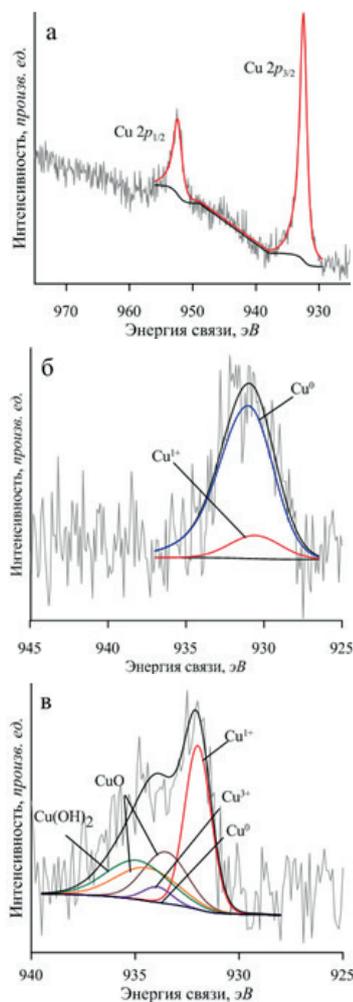


Рис. 6. Математическое разложение рентгеноэлектронных спектров областей Cu 2p (а), Cu 2p<sub>3/2</sub> (б, в) медного микроэлектрода до электрохимической активации (а) и после активации при потенциале -300 мВ (б) и 650 мВ (в).

Обзорный спектр измеряли с энергией пропускания 50 эВ и шагом 0.5 эВ в диапазоне 0–1200 эВ, частные спектры линий элементов измеряли с энергией пропускания 20 эВ и шагом 0.1 эВ. В качестве аналитической линии меди использовали  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (925–950 эВ). За эталонные значения энергий связи и ширины принимали данные, приведенные в табл. 1. Компонент  $\text{Cu } 2p_{1/2}$  дублета не записывали, поскольку ее форма и форма

соответствующего сателлита полностью совпадали с формой компоненты дублета  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ , а интенсивность и соотношение сигнал/шум были ниже (рис. 6а). Кроме главных пиков, для всех окисленных форм меди приводятся положения пиков сателлитов встряски. Значительные пики сателлитов встряски имеют  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$ , меньшую относительную интенсивность указывают для  $\text{Cu}^{3+}$ , а для  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  они отсутствуют.

Таблица 1. Литературные данные параметров пиков оксидных форм меди [27]

Соединение	Энергия связи, эВ	Полная ширина на половине высоты (ПШПВ), эВ
$\text{Cu (0)}$	932.63±0.025	0.83
$\text{Cu}_2\text{O (1+)}$	932.18±0.12	0.98
$\text{CuO (2+)}$	933.76±0.11	3.00
$\text{Cu(OH)}_2 \text{ (2+)}$	934.67±0.02	2.85

Для пика, соответствующего  $\text{Cu}^{3+}$  ( $\text{CuOON}$  или  $\text{NaCuO}_2$ ), характерна энергия связи, на 0.5–1.5 эВ превышающая энергию связи  $\text{CuO}$ , и малая ширина, сравнимая с  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (~1.0 эВ).

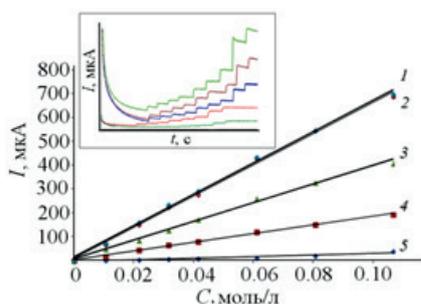
В спектре  $\text{Cu } 2p$  образца меди, поляризованного при потенциале -300 мВ (рис. 6б), соответствующего накоплению меди(I), отсутствует (в пределах погрешности сигнала и отношения сигнал/шум) сателлитный пик встряски, характерный для  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ). Суммарный сателлит встряски для  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$  по литературным данным должен быть сдвинут на 7–8 эВ относительно главного пика, на спектре в данной области пики отсутствуют. Пик  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  значительно уширен (до 100% гауссовой формы): ширина на половине высоты составляет 4.2 эВ (два пика по 3.8 эВ), что превышает данные из литературы в ~4 раза (0.8–1.0 эВ для пиков  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^{1+}$  при данной ширине линии пропускания анализатора). Данное явление можно объяснить либо присутствием нескольких форм меди ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), либо уширением при измерении пика металлической меди (что также должно проявляться в асимметричности пика). Это может быть связано и с погрешностями определения энергии связи при измерении  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что действительно возможно, поскольку данный оксид является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 2.137 эВ. Для пика  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ , соответствующего металлической меди, полная ширина на половине высоты составляет 1.4 эВ.

В спектре  $\text{Cu } 2p$  образца с накоплением меди(III) (рис. 6в) наблюдается более сложная форма линии. Также присутствует сателлитный пик, но для простоты представления спектр обрезан. Ширина сложного пика при меньшем времени накопления и большей ширине пропускания составляет 4.0 эВ, что меньше, чем для образца  $\text{Cu(I)}$ , содержащего только  $\text{Cu}^0$  и  $\text{Cu}^+$ . Данное явление объяснимо меньшим уширением спектра, связанным с зарядкой поверхности. Площадь сателлитного пика встряски составила от 30 до 40% от площади главного пика в зависимости от способа вычитания фона.

В литературе имеются противоречивые данные о положении пика  $\text{Cu}^{3+}$  в зависимости от формы нахождения. При этом энергии связи различаются даже для купратов с разными катионами (это объясняют различием в электроотрицательности катионов): для  $\text{NaCuO}_2$  указывают химический сдвиг пика  $\text{Cu}^{3+}$  от 0.3 до 1.5 эВ относительно  $\text{Cu}^0$ , в то время как для сверхпроводящего  $\text{LaCuO}_3$  химический сдвиг превышает 2.0 эВ. Данные из разных источников [29, 30] сходятся в том, что пик  $\text{Cu}^{3+}$  имеет наименьшую ширину из всех оксидных составляющих, сравнимую с шириной пика металлической меди, и ему соответствует также узкий пик с низкой относительной интенсивностью (по сравнению с сателлитными пиками встряски для  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$ ). Еще одной возможной формой нахождения являются менее устойчивые, чем купраты, оксид и гидроксид  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuOON}$ , для которых литературные данные отсутствуют.

Таким образом, из сравнения РФЭС-спектров образцов меди(I) и меди(III) однозначно следует, что в условиях эксперимента действительно мог образовываться  $\text{NaCuO}_2$ , однако пик  $\text{Cu}^{3+}$  можно задать, но сложно выделить и разрешить от главных пиков встряски известных оксидных форм меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$ ), особенно из-за соседнего положения главного пика и сателлита  $\text{CuO}$ .

Активированный медный микроэлектрод использован для определения содержания метанола, этанола и этиленгликоля в водных растворах. Измерения проводили в хроноамперометрическом режиме в 2 М фоновом растворе  $\text{NaOH}$  при последовательном добавлении аликвот спирта. Для выбора оптимальных условий измерений изучено влияние потенциала поляризации на амперометрический отклик электрода (рис. 7). Линейная зависимость между током и концентрацией спирта была отмечена при всех значениях потенциала. С увеличением потенциала чувствительность определения спиртов возрастает. Однако для достижения компромисса между



**Рис. 7.** Градуировочные кривые и хроноамперограммы (на вставке), измеренные с использованием медного микроэлектрода при различных потенциалах поляризации (мВ): 700 (1); 650 (2); 600 (3); 550 (4); 500 (5).

**Таблица 2.** Характеристики градуировочных графиков при определении спиртов в хроноамперометрическом режиме

Определяемое вещество	Диапазон линейности определяемых концентраций, моль/л	Параметры уравнения регрессии		$R^2$	Предел обнаружения, моль/л
		$a$	$b$		
Метанол	0.01–0.45	70.0	1.2	0.997	$7 \cdot 10^{-3}$
Этанол	0.01–0.40	124.5	0.1	0.987	$2 \cdot 10^{-3}$
Этиленгликоль	0.01–0.30	121.5	0.7	0.995	$4 \cdot 10^{-3}$

хранялась вплоть до 0.5 М с достоверностью аппроксимации  $R^2$ , равной 0.987–0.997. Снижение отклика для более высоких концентраций спиртов, вероятно, связано с кинетическим ограничением, поскольку электрод не способен обрабатывать такой высокий поток электроактивных частиц с той же скоростью. Повторяемость метода была оценена путем 10 последовательных измерений раствора этилового спирта с концентрацией 0.02 моль/л. Среднее значение измеренных токов составило 2.7 мкА с относительным стандартным отклонением 3.8%, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости. Минимально определяемую концентрацию спиртов  $c_{\min}$  находили по формуле:

$$c_{\min} = 3s_0/S,$$

где  $s_0$  – стандартное отклонение фонового сигнала;  
 $S$  – коэффициент чувствительности.

Достигнутые значения  $c_{\min}$  находились на уровне 2–7 мМ для соответствующего спирта.

Для оценки правильности предлагаемого электрохимического метода содержание спиртов измеряли методом «введено – найдено» в модельных растворах, приготовленных с использованием стандартных образцов состава метанола, этанола и этиленгликоля. Количественные расчеты осуществляли по способу стандартных добавок. Как следует из результатов измерений, приведенных в табл. 3, содержание спир-

чувствительностью и селективностью, а также с учетом возможных влияний мешающих компонентов в реальных пробах в качестве рабочих были выбраны потенциалы наложения в диапазоне 650–700 мВ.

В подобранных рабочих условиях хроноамперометрического режима измерены растворы спиртов и построены градуировочные графики зависимости силы тока пика от концентрации спирта в диапазоне от 0.01 до 0.5 М (табл. 2).

Определены параметры уравнения регрессии вида:  $I = ac + b$ , где  $I$  – сила тока амперометрического сигнала, мкА;  $c$  – концентрация спирта, М;  $a$  и  $b$  – параметры уравнения регрессии. Линейная зависимость токового сигнала от концентрации спиртов со-

тов с помощью предложенного метода определяется с достаточно высокой точностью.

Активированный медный микроэлектрод использовали для вольтамперометрического определения этанола в фармацевтической и других видах продукции. В качестве спиртосодержащих препаратов были выбраны меновазин, корвалол, муравьиный спирт и водка. Результаты, представленные в табл. 4, удовлетворительно согласуются (для уровня достоверности 95% в соответствии с критерием Стьюдента) с содержанием этанола, указанным в нормативно-технической документации препаратов. Входящие в состав спиртосодержащей продукции дополнительные компоненты практически не мешают определению спирта.

**Таблица 3.** Результаты определения спиртов в модельных растворах ( $n = 3, P = 0.95$ )

Определяемое вещество	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	$S_r, \%$
Метанол	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	0.8
	$9.4 \cdot 10^{-2}$	$(9.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.9
	$14.1 \cdot 10^{-2}$	$(13.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	1.2
Этанол	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	1.6
	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1.4
	$14.3 \cdot 10^{-2}$	$(14.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	0.8
Этиленгликоль	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	1.4
	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$(5.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1.5
	$10.3 \cdot 10^{-2}$	$(10.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	2.3

Таблица 4. Результаты определения этанола в образцах промышленной продукции ( $n = 5, P = 0.95$ )

Наименование продукции	Производитель	Содержание спирта по паспорту, % об.	Обнаруженное содержание спирта	
			$\varphi_{\text{сп}} \pm \Delta\varphi$ , об. %	$S_p$ , %
Водка «Арбатская элитная»	ОАО Московский межреспубликанский винзавод	40	39±4	5.0
Муравьиный спирт	ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»	70	76±6	6.4
Меновазин	ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»	70	74±2	2.1
Корвалол	ОАО «Фармстандарт-Лексредства»	95	95±5	4.1

### Список литературы / References:

1. Zhen X., Wang Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel // *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2015. V. 52. № 1. P. 477–493.

2. Mofijur M., Rasul M.G., Hyde J. Recent developments on internal combustion engine performance and emissions fuelled with biodiesel-diesel-ethanol blends // *Procedia Eng.* 2015. V. 105. № 1. P. 658–664.

3. Xu S., Fan S., Yaob H., Wang Y., Lang X., Lv P., Fang S. The phase equilibria of multicomponent gas hydrate in methanol/ethylene glycol solution based formation water // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 104. № 1. P. 212–217.

4. Sasaki Y., Tagashira S., Murakami Y., Kai S. Spectrophotometric determination of the alcohol content of alcoholic drinks with bis(O,O'-dipropyldithiophosphato)nickel(II) // *Analyt. Sci.* 1993. V. 9. № 4. P. 483–486.

5. Wang M.-L., Choong Y.-M., Su N.-W., Lee M.-H. Liquid chromatographic determination of alcohols in food and beverages with indirect polarimetric detection using a  $\beta$ -cyclodextrin mobile phase // *Anal. Chem.* 2002. V. 18. № 8. P. 903–906.

6. Wang M.-L., Choong Y.-M., Su N.-W., Lee M.-H. A rapid method for determination of ethanol in alcoholic beverages using capillary gas chromatography // *J. Food and Drug Analysis.* 2003. V. 11. № 2. P. 133–140.

7. Pontes H., Pinho P.G., Casal S., Carmo H., Santos A., Magalhaes T. GC determination of acetone, acetaldehyde, ethanol, and methanol in biological matrices and cell culture // *J. Chromatogr. Sci.* 2009. V. 47. № 4. P. 272–278.

8. Горб Е.П., Зайцев В.М., Самойлова Е.В., Рыбцов Е.В. Совместное определение примесей этиленгликоля и метанола в ДЭГ методом газовой хроматографии // *Газовая промышленность.* 2006. Т. 8. № 1. С. 83–84.

Gorb E.P., Zaitsev V.M., Samoylova E.V., Rybtsov E.V. Joint determination of impurities of ethylene glycol and methanol in DEG by method of gas chromatography // *Gazovaya promyshlennost' (Gas Industry).* 2006. V. 8. № 1. P. 83–84. (in Russ.).

9. Szostek B., Prickett K.B., Buck R.C. Determination of fluorotelomer alcohols by liquid chromatography/tandem mass spectrometry in water // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. V. 20. № 19. P. 2837–2844.

10. Duarte I.F., Barros A., Almeida C., Spraul M., Gil A.M. Multivariate analysis of NMR and FTIR data as a potential tool for the quality control of beer // *J. Agricult. and Food Chem.* 2004. V. 52. № 5. P. 1031–1038.

11. Tetsuyuki T., Akio S., Tadao O. Fluorometric determination of ethanol in liquor samples by flow-injection analysis using an immobilized enzyme-reactor column with packing prepared by coupling alcohol oxidase and peroxidase onto chitosan beads // *J. AOAC Int.* 2001. V. 84. № 5. P.1475–1483.

12. Williams M.B., Reese H.D. Colorimetric determination of ethyl alcohol // *Anal. Chem.* 1950. V. 22. № 12. P. 1556–1561.

13. de Lima R.B., Varela H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media // *Gold Bulletin.* 2008. V. 41. № 1. P. 15–22.

14. Lourenco L.M., Stradiotto N.R. Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique // *Talanta.* 2009. V. 79. № 1. P. 92–96.

15. Caetano L.G., Takeuchi M., Santos A.L., de Oliveira M.F., Stradiotto N.R. Voltammetric determination of ethyl acetate in ethanol fuel using a  $\text{Fe}^{3+}$ /Nafion®-coated glassy carbon electrode // *Fuel.* 2013. V. 106. № 1. P. 837–842.

16. Riyanto, Othman M.R., Salimon J. Analysis of ethanol using copper and nickel sheet electrodes by cyclic voltammetry // *Malaysian J. Analyt. Sci.* 2007. V. 11. № 2. P. 379–387.

17. Hu X., Wang J. A Simple route of modifying copper electrodes for the determination of methanol and ethylene glycol // *J. Electroanalysis.* 2012. V. 24. № 7. P. 1639–1645.

18. Pereira P.F., Sousa M.F., Munoz R.A., Richter E.M. Simultaneous determination of ethanol and methanol in fuel ethanol using cyclic voltammetry // *Fuel.* 2013. V. 103. № 1. P. 725–729.

19. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and

alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1972. V. 2. № 1. P. 1396–1403.

20. Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю. Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 5. С. 26–41.

Martynov L.Yu., Naumova A.O., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Yu. The use of copper indicator electrodes in voltammetric analysis (a review) // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 5. P. 26–41. (in Russ.).

21. Montenegro M.I., Queiros M.A., Daschbach J.L. Microelectrodes: Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. V. 197. № 1. 497 p.

22. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.

Budnikov G.K., Evtyugin G.A., Maistrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology, and medicine. Moscow: BINOM Publ., 2010. 416 p. (in Russ.).

23. Davis J., Moorcroft M.J., Wilkins S.J., Compton R.G., Cardosi M.F. Electrochemical detection of nitrate at a copper modified electrode under the influence of ultrasound // Electroanalysis. 2000. V. 12. № 1. P. 1363–1367.

24. Gamboa J.C.M., Peña R.C., Paixão T.R.L.C., Bertotti M. A renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples // Talanta. 2009. V. 80. № 2. P. 581–585.

25. Gamboa J.C.M., Peña R.C., Paixão T.R.L.C., Lima A.S., Bertotti M. Activated copper cathodes as sensors for nitrite analysis // Electroanalysis. 2010. V. 22. № 22. P. 2627–2632.

26. Gamboa J.C.M., Petri D.F.S., Benedetti T.M., Gonçalves V.R., Bertotti M. Morphology, microstructure and electrocatalytic properties of activated copper surfaces // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 1. P. 120–123.

27. Biesinger M.C., Laua L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Appl. Surface Sci. 2010. V. 257. № 7. P. 887–898.

28. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 472. № 1-2. P. 123–131.

29. Mizokawa T., Fujimori A., Namatame H. Electronic structure of the local-singlet insulator  $\text{NaCuO}_2$  // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 11. P. 7193–7204.

30. Allan K., Champion A. X-ray photoemission spectroscopy study of  $\text{LaCuO}_3$  // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 16. P. 11572–11575.

#### Об авторах:

**Мартынов Леонид Юрьевич**, аспирант кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Татьяна Валерьевна Ситникова**, студент кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Михаил Александрович Лазов**, инженер кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Ловчиновский Игорь Юрьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Зайцев Николай Конкордиевич**, доктор химических наук, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About the authors:

**Leonid Yu. Martynov**, Postgraduate Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Tatyana V. Sitnikova**, Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Mikhail A. Lazov**, Engineer, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Igor Yu. Lovchinovsky**, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Nikolai K. Zaitsev**, Dr.Sc. (Chemistry), Head of the Chair of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).