

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА
НА УРОВНЕ ПДК

И. К. Ускова, О. Н. Булгакова

STUDY OF VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF PHENOLS AT THE LEVEL
OF MAXIMUM PERMISSIBLE CONCENTRATION

I. K. Uskova, O. N. Bulgakova

В работе изучено вольтамперометрическое определение фенола. Показано, что электроаналитические свойства стеклоуглеродного электрода (СУЭ) зависят от способа электрохимической модификации его поверхности. Условия электрохимической модификации (концентрация обрабатываемого электролита и продолжительность обработки) влияют на характер зависимости $I = f(c)$ и чувствительность ВА-определения фенола. Показано влияние условий регистрации на аналитический сигнал фенола. Скорость линейной развертки потенциала определяет вид ВА-кривых (количество и величину пиков). Выбраны условия количественной идентификации фенола на уровне ПДК методом вольтамперометрии.

In this paper we study the voltammetric determination of phenol. The effect of the electrochemical methods used to modify the surface of glassy carbon electrode (GCE) at its electroanalytical properties is shown. Terms of electrochemical modification (the concentration of the manufacturing electrolyte and the duration of the treatment) affect the character of the dependence $I = f(c)$ and sensitivity of the VA-determination of phenol. The influence of conditions on the registration on the analytical signal of phenol is shown. The linear potential sweep affects the appearance of VA-curves (the number and size of the peaks). The conditions for defining phenol at maximum permissible concentration (MPC) by voltammetry were identified.

Ключевые слова: фенол, стеклоуглеродные электроды, модификация поверхности, вольтамперометрия.

Keywords: phenol, glassy carbon electrodes, surface modification, voltammetry.

Введение

Настоящая работа является актуальной в связи с необходимостью создания новых методов контроля состояния окружающей среды, важнейшего показателя определяющего качество жизни человека. В настоящее время наиболее остро стоит проблема мониторинга природных вод, которые испытывают значительную техногенную нагрузку. Фенол и его производные являются опаснейшими токсикантами, попадающими в воды в результате деятельности человека. В угольных регионах наблюдается повышенное содержание этих соединений за счет вымывания из угольных пластов. В сточных водах производства пластмасс и фенольных смол, коксохимических и ряда других предприятий содержится значительное (до $10 - 20 \text{ г/дм}^3$) количество фенола [7]. В связи с этим разработка новых приёмов обнаружения и определения фенола и его производных приобретает первостепенное значение для аналитических служб. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в водах для фенола составляет $0,001 \text{ мг/дм}^3$ [11].

Различные методы определения фенола (раздельное экстрационное фотометрирование фенола в водных средах, высокоэффективная жидкостная хроматография и др.) позволяют обнаруживать на уровне ПДК и ниже [7; 8; 5; 10]. Однако их существенным недостатком является необходимость предварительного разделения и концентрирования, что усложняет анализ и увеличивает его стоимость.

Вольтамперометрия (ВА) является методом, в котором разделение и концентрирование возможно на поверхности индикаторного электрода непосредственно во время анализа. Метод ВА относится к группе особо чувствительных и позволяет опреде-

лять количества вещества порядка 10^{-9} г [1]. В последнее время широко используют углеродсодержащие электроды: стеклоуглеродные (СУЭ), угольно-пастовые, графитовые. Однако в силу неоднородности поверхности твердых электродов большое значение имеет предварительная подготовка электродов: механическая, химическая, температурная, электрохимическая [14; 2]. В результате поверхность очищается и (или) модифицируется, что приводит к изменению электроаналитических свойств электродов. Чаще всего применяют механическую подготовку СУЭ к анализу. Перед началом работы торец электрода полируют порошком окиси алюминия до тех пор, пока поверхность электрода не станет гладкой и блестящей, не будет иметь трещин, царапин. При работе с электродами из благородных металлов наиболее часто рекомендуется химическая очистка обработки их поверхности раствором кислот с последующей промывкой водой [1]. Химическая модификация приводит к снижению потенциалов окисления многих органических соединений. При этом возрастает чувствительность их определения, электрод становится более стабильным в работе.

Электрохимическая обработка представляет собой поляризацию индикаторного электрода после измерения в перемешиваемом растворе при заданном потенциале "in situ". Значение потенциала очистки выбирают в зависимости от состава исследуемого раствора и состава осадка на электроде. Однако не всегда электрохимическая обработка приводит к устранению дрейфа аналитического сигнала в процессе измерения в инверсионных методах анализа электроаналитической химии [1]. На электрохимическую модификацию электродной поверхности ока-

зывают влияние плотность тока, состав и концентрация обрабатываемого раствора, продолжительность электрохимической обработки [2].

Для ВА-определения фенолов используют твердые индикаторные электроды из платины или углеродного материала после предварительной обработки (модификации) или их сочетания. Повышение чувствительности и воспроизводимости определений достигается благодаря электрохимической обработке индикаторного СУ электрода в растворе определенного состава. Обработанный электрод используют для ВА-определения фенола в анализируемых растворах на фоне гидрофосфата натрия. Аналитическим сигналом является высота пика фенола на вольтамперной кривой в области потенциалов от 0,55 до 0,65 В (н. х. с. э.) [6]. Недостатком вышеописанного способа является значительное время измерений, связанное с разделением и концентрированием фенола в сорбционном патроне и с необходимостью проведения нескольких измерительных циклов (до 5) для получения воспроизводимого результата.

Известна методика ВА-определения фенола без предварительного концентрирования проб [9]. Для приведения индикаторного электрода (из углестигалла) в работоспособное состояние проводят многократные последовательные циклы в растворе разбавленной фосфорной кислоты с наложением положительного и отрицательного потенциалов. Затем электроды погружают в фоновый раствор сегнетовой соли, содержащий анализируемое вещество, хлорид-ионы и ионы золота, и проводят электрохимическое осаждение фенола. При последующем изменении потенциала проводят электрорастворение фенола с поверхности индикаторного электрода и регистрируют вольтамперную кривую. Аналитическим сигналом является пик фенола на ВА-кривой в области потенциалов от 0,95 до 1,00 В (относительно х. с. э.). Чувствительность определения фенола 10 мкг/дм³ [9]. К существенным недостаткам способа относятся: не достигается ПДК фенола (0,001 г/дм³); включение дополнительной стадии – предобработки, что увеличивает продолжительность анализа в целом; использование дорогостоящих соединений золота.

Авторами зарегистрированы пики фенола только для первой ЦВА-кривой СУЭ при $E \sim 0,5$ В (with a Ag/AgCl wire reference electrode) в фосфатном буферном растворе (pH 7,4) [18] и (with a saturated calomel and platinum foil reference electrodes) в фоновом растворе (C₂H₅)₄NClO₄ [16]; при $E \sim 0,8$ В (with reference electrode Model RE-1, Bioanalytical Systems) в фоновом растворе хлорида натрия [19]. Начиная со второй ВА-кривой, наблюдается уменьшение и исчезновение пиков, независимо от природы используемого фонового электролита. Присутствие в растворе фенола вследствие полимеризации в ходе электрохимического окисления приводит к пассивации поверхности стеклоуглеродного электрода, подготавливаемого последовательным механическим полированием на карбиде кремния и на суспензии оксида алюминия. Также наблюдается пассивация платинового электрода в фоновом растворе NaOH вследствие электроокисления и полимеризации фенолов [15]. Полифенольная пленка пассивирует по-

верхность СУЭ. На первой циклической ВА-кривой, зарегистрированной в интервале потенциалов 25 – 750 мВ, в присутствии фенола ($c = 5$ ммоль л⁻¹) в фоновом растворе 0,1 М NaOH наблюдается пик окисления фенола, который исчезает, начиная со второй кривой [17]. Авторами изучены условия осаждения полифенольной пленки на СУЭ в кислой и щелочной средах, показана проницаемость пленки по отношению к фенолу при разных температурах и в разных интервалах потенциалов. Максимальная проницаемость наблюдается, когда полифенольная пленка образуется при высокой температуре и в области выделения кислорода [17].

Электрохимическое возобновление поверхности СУЭ в фоновом растворе хлорида натрия “in situ” приводит к стабильному сигналу фенола в области потенциала 0,8 – 0,9 В [19], однако обработанный предложенным способом СУЭ проявляет недостаточную чувствительность ($2 \cdot 10^{-5}$ М).

В литературе описана возможность ВА-определения фенола на СУЭ, модифицированном композитом ацетиленовая сажа-кислый дигексадецилфосфат, в присутствии бромид цетилтриметиламмония [13]. В фосфатном буферном растворе пик окисления фенола наблюдается при потенциале $E = 0,62$ В (н. к. э.). К недостаткам предложенного способа можно отнести необходимость обновления поверхности после каждого измерения и недостаточную чувствительность определения фенола (наименьшая определяемая концентрация $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Таким образом, проблема экспрессного, точного, воспроизводимого, чувствительного, недорогого определения фенола остается.

Вольтамперограммы регистрировали на полярографе универсальном ПУ-1 («Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь), подключенному к интерфейсному блоку «Графит-2» – аналого-цифровому преобразователю («Химаналит», «Вольта», Санкт-Петербург, Россия), работающему в комплексе с персональным компьютером и позволяющем измерять токи пиков с точностью 0,01 мкА и потенциалы с точностью 10 мВ. В работе использовали трехэлектродную ячейку, состоящую из трех идентичных стержневых СУЭ с приблизительно одинаковой видимой площадью поверхности. Фоновый электролит 0,2 М K₂HPO₄. $E_{нак} = -0,1$ В. Время накопления $\tau = -60$ с. Для электрохимической обработки стеклоуглеродных электродов использовали растворы: 0,1 М (NH₄)₂SO₄ с добавлением ацетона; 0,2 М (NH₄)₂SO₄ с добавлением ацетона (19:1); 0,1 М КОН с добавлением ацетона.

Стандартный раствор фенола готовили из ГСО 7270-96 концентрация 0,95–1,05 мг/см³, $c(Ph) = 1,064 \cdot 10^{-2}$ моль/л, растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением этиловым спиртом.

Электрохимическая обработка индикаторного СУЭ проводится в течение 10 – 150 с стабильным током с помощью внешнего источника тока в водном растворе (NH₄)₂SO₄ с добавлением ацетона. Электрохимическая обработка СУЭ сравнения и вспомогательного проводится в течение 30 с стабильным

током с помощью внешнего источника тока в водном растворе КОН с добавлением ацетона [12].

Для оценки возможности отнесения к одной генеральной совокупности уравнений линейности $I = a \cdot c + b$ с помощью t -критерия оценивали расхождение между коэффициентами a и b . Сопоставили полученные значение $t_{экс}$ с табличным $t_{теор} = 3,18$. При соблюдении условия $t_{экс} < t_{теор}$ различия незначимо, при $t_{экс} > t_{теор}$ – значимо. Определение предела «надежного» обнаружения рассчитывали по уравнению [4]: $c_{над} = 6S/a$. Расчет $c_{мин}$ представляет собой то наименьшее содержание аналита, при котором по данной методике можно обнаружить статистически значимое присутствие определяемого компонента в анализируемом объекте: $c_{мин} = 3S/a$. Для проверки правильности методики ВА-определения фенола была проведена серия анализов модельных растворов методом «введено-найдено», рассчитана относительная ошибка определения δ , % [3].

Результаты

Электрохимическая обработка СУЭ приводит к изменению состава поверхности. Происходит окисление с образованием разных кислородсодержащих групп, которые являются активными адсорбционными центрами для фенола и его продуктов электроокисления. Состав поверхности можно менять, варьируя компоненты и концентрацию обрабатывающего электролита и продолжительность электрохимической модификации.

После обработки индикаторного электрода в $(NH_4)_2SO_4$ + ацетон на ВА-кривых в условиях определения фенола наблюдается широкая рабочая область потенциала. На фоновой ВА-кривой наблюдается пик при $E_{\phi} = 1150$ мВ, который не мешает определению фенола. Сходимые ВА-кривые регистрируются, начиная с первой или второй кривой.

Введение стандартного раствора фенола приводит к появлению двух отдельных пиков на ВА-кривых ($E_1 = 450$ мВ проявляется с третьей ВА-кривой; $E_3 = 650$ мВ – с первой), которые возрастают с увеличением концентрации фенола и, возможно, связаны с окислением фенола и его продуктов электрохимических реакций. Потенциал пика фенола ($E_3 = 650$ мВ) находится в области потенциалов пика фенола, описанных в литературе. Учитывая сложный вид кривых, для более точного измерения токов и потенциалов пиков использовали режим дифференциальной регистрации.

Условия модификации (продолжительность ЭХО и концентрация обрабатывающего электролита) влияют на качественный и количественный состав (модификацию) электродной поверхности, следовательно, на ВА-поведение и ВА-определение фенола на такой электродной поверхности. **Продолжительность** ЭХО меняли от 5 до 150 с. Продолжительность обработки влияет на форму, величину пиков, характерных для окисления фенола. Пик I_1 принимает максимальное значение при $\tau_{ЭХО} = 10$ с, пик I_3 – при $\tau_{ЭХО} = 50$ с. При увеличении продолжительности ЭХО до 150 с аналитического пика фенола при E_1 не наблюдается. Для дальнейших измерений модифи-

кацию поверхности СУЭ проводили в течение $\tau_{ЭХО} = 10$ или $\tau_{ЭХО} = 50$ с (рис. 1).

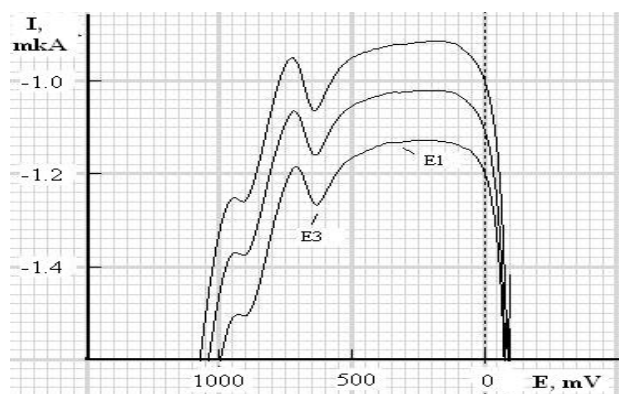


Рис. 1. Вид ВА-кривых СУЭ (после ЭХО в $(NH_4)_2SO_4$ + ацетон) в растворе фенола с $(Ph) = 5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. $\tau_{ЭХО} = 10$ или 50 с

Изменение вида ВА-кривых в зависимости от продолжительности электрохимической модификации поверхности СУЭ косвенно подтверждает ее изменение, следовательно, и процессы, происходящие на поверхности, могут также меняться.

Скорость линейной развертки потенциала ($v_{разв}$) меняли от 6 до 10 мВ/с. При $v_{разв} = 6$ мВ/с пики, относящиеся к фенолу и продуктам его окисления, практически не проявляются. Четко выраженными пики становятся со скорости $v_{разв} = 8$ мВ/с (рис. 2). Вид, форма, положение и величина пиков практически не изменяется с четвертой ВА-кривой. Аналогичный вид ВА-кривых ССУЭ в растворе фенола для скорости линейной развертки потенциала 9 мВ/с. Начиная с 10 мВ/с наблюдается усложнение вида ВА-кривых появлением дополнительного пика при $E_2 = 550$ мВ (между E_1 и E_3), который перекрывается пиками при E_1 и E_3 , и в целом затрудняется измерение высот всех пиков.

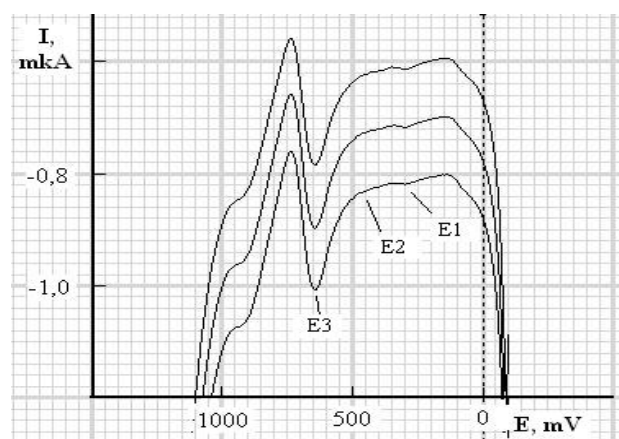


Рис. 2. Вид ВА-кривых СУЭ (после ЭХО в $(NH_4)_2SO_4$ + ацетон) в растворе фенола с $(Ph) = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Линейная скорость развертки потенциала 8 мВ/с

Для модификации поверхности СУЭ использовали обрабатывающий электролит $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ +ацетон с концентрацией 0,1 и 0,2 М, продолжительность ЭХО $\tau=10$ и 50 с. На ВА-кривых в присутствии фенола, зарегистрированных при скоростях линейной развертки потенциала 8 и 9 мВ/с, наблюдаются два пика при $E_1 = 450$ мВ и $E_3 = 650$ мВ, высоты которых меняются в зависимости от концентрации фенола в растворе. Зависимости тока пика фенола от его концентрации на СУЭ, модифицированном в вышеописанных условиях, представлены в таблице 1. Из полученных результатов выявлено, что на электрохимическое поведение фенола влияют продолжительность электрохимической модификации и концентрация обрабатывающего электролита. Снижение продолжительности ЭХО и увеличение концентрации обрабатывающего раствора приводит к росту коэффициента чувствительности калибровочной зависимости в 2,5 – 3 раза при изученных скоростях развертки. Уменьшение свободного члена в уравнении линейности при модификации СУЭ в 0,2 моль/л

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ свидетельствует о снижении влияния побочных реакций на формирование аналитического сигнала фенола при его ВА-определении.

Таким образом, минимально определяемая концентрация фенола $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л достигается в следующих условиях: электрохимическая модификация поверхности СУЭ в обрабатывающем растворе 0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с добавлением ацетона; продолжительность ЭХО $\tau_{\text{эхо}}=10$ с; регистрация аналитического сигнала фенола со скоростью линейной развертки потенциала $v_{\text{разв}} = 8$ и 9 мВ/с.

Проверены свободные члены в уравнении линейности тока пика фенола от его концентрации в растворе на значимость их отличия от нуля. Расчеты показали, что в уравнениях рядов 1 – 3 ($v_{\text{разв}} = 8$ мВ/с) свободный член b отличается незначимо, следовательно, зависимости прямолинейны (таблица 2). Уравнения линейности тока пика фенола от его концентрации в растворе для $v_{\text{разв}} = 9$ мВ/с свободный член b отличаются значимо.

Таблица 1

Зависимость тока пика фенола от концентрации его в растворе на СУЭ после ЭХО в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

	$\tau_{\text{эхо}}$, с	$c(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=0,1$ М		$c(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=0,2$ М	
		I_p , мкА	$c(\text{Ph})$, мкМ	I_p , мкА	$c(\text{Ph})$, мкМ
8	10	$I = 0,0649 c + 0,3147$	0,04-0,40	$I = 0,0863 c + 0,0294$	0,01-0,04
	50	$I = 0,0233 c + 0,4115$	0,04-0,40	$I = 0,0441 c + 0,443$	0,04-0,40
9	10	$I = 0,069 c + 0,5488$	0,04-0,40	$I = 0,0654 c + 0,059$	0,01-0,04
	50	$I = 0,0281 c + 0,4554$	0,04-0,40	$I = 0,0476 c + 0,8363$	0,04-0,40

Таблица 2

Зависимость тока пика фенола от концентрации его в растворе на СУЭ после ЭХО в 0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\tau_{\text{эхо}}=10$ с)

Интервал концентраций, $c(\text{Ph}) \cdot 10^8$, моль/л	$v_{\text{разв}}$, мВ/с	Зависимость $I=f(c)$
$c(\text{Ph}) = 1,0 - 4,0$	8	$I = (11,3 \pm 0,42) c$
		$I = (9,56 \pm 2,30) c$
	9	$I = (11,21 \pm 0,42) c$
		$I = (14,74 \pm 11,20) c + 0,733$

Статистическая обработка результатов

С помощью t -критерия оценивали расхождение между a для скорости линейной развертки потенциала $v_{\text{разв}} = 8$ мВ/с

Сопоставили полученные значение $t_{\text{экс}}$ с табличным $t_{\text{теор}} = 3,18$. Так как $t_{\text{экс}} < t_{\text{теор}}$, то различия между a незначимо, между b – значимо. Следовательно, результаты 1 – 3 уравнения можно отнести к одной генеральной совокупности.

Среднее арифметическое всех результатов:

$$a_{\text{ср}} = 10,69;$$

$$S = 0,0158;$$

$$t_{\text{теор}} = 4,30$$

Линейную зависимость тока пика фенола от его концентрации для скорости линейной развертки потенциала $v_{\text{разв}} = 8$ мВ/с можно представить в виде:

$$I = (10,69 \pm 3,92) c.$$

$$c_{\text{над}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$$c_{\text{мин}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Для проверки правильности методики ВА-определения фенола была проведена серия анализов модельных растворов методом «введено-найдено» (таблица 3).

Таблица 3

**ВА-определение фенола методом
«введено-найден» в фоновом растворе
гидрофосфата калия**

	$c(\text{Ph}), 10^8, \text{ моль/л}$			
«введено», моль/л	1,00	1,40	1,99	3,20
«найден», моль/л	1,25	1,23	1,65	3,80
$\delta, \%$	25,0	12,1	17,1	18,7

Определены условия вольтамперометрического определения фенола при концентрациях на уровне ПДК: электрохимическая обработка стержневого СУЭ $\tau = 10$ с, $c(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,2$ М, скорость развертки потенциала $v_{\text{разв}} = 8$ мВ/с. Зависимость тока пика фенола от концентрации состоит из двух линейных участков в области концентраций $c(\text{Ph}) = (1 - 4) \cdot 10^{-8}$ М, сходимость не ниже 75%, воспроизводимость не ниже 60 % и $c(\text{Ph}) = (4 - 40) \cdot 10^{-8}$ М. Минимальное содержание фенола (статистически значимое присутствие определяемого компонента в анализируемом растворе) $c_{\text{min}} = 5 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Предел «надежного» обнаружения фенола на модифицированном СУЭ в выбранных условиях $c_{\text{нао}} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Заключение

По сравнению с известными методами и методиками определения фенола, позволяющими определять на уровне ПДК, с помощью нашей методики исклю-

чаются стадии длительной пробоподготовки, которая заключается в разделении и концентрировании пробы. Длительность самого анализа определяется только получением аналитического сигнала фенола на ВА-кривых электрохимически модифицированного СУЭ. Определены условия ВА-определения, не приводящие к пассивации поверхности СУЭ, к образованию полимерных соединений. Использование электродной системы, состоящей из трех СУЭ, позволяет проводить анализ в любых средах.

Разработанная методика апробирована на пробах водопроводной воды. При введении стандартного раствора фенола в раствор на основе водопроводной воды наблюдается смещение аналитического сигнала фенола в анодную область ($E_{\text{ph}} = 0,486 \pm 0,016$) В, функциональная зависимость тока анодного пика фенола от его концентрации в интервале $c(\text{Ph}) = (1-10) \cdot 10^{-8}$ М в растворе, приготовленном на основе водопроводной воды: $I = (5,1 \pm 0,6) \cdot c$.

Сходимость результатов не ниже 80 % ($n = 9$), воспроизводимость не ниже 60 %. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найден» (таблица 4). Методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций $(1-10) \cdot 10^{-8}$ моль/л, продолжительность одного определения 5 мин, предел обнаружения (ПО) составляет $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Данная методика позволила существенно уменьшить расход пробы и снизить ПО по сравнению с методикой, предложенной ранее в природных водах [13].

Литература

- Брайнина, Х. З. Инверсионные электрохимические методы / Х. З. Брайнина, Е. А. Нейман, В. В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
- Будников, Г. К. Обновляемый электрод в вольтамперометрии / Г. К. Будников // Заводская лаборатория. – 1997. – № 4. – С. 1 – 8.
- Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К Дёрффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
- Еще раз о пределах обнаружения и определения / Л. П. Эксперианова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65. – № 3. – С. 229 – 234.
- Зиятдинова, Г. К. Реакции фенольных антиоксидантов с электрогенерированными гексацианоферрат(III)-ионами и их применение в анализе растительных масел / Г. К. Зиятдинова, А. А. Хузина, Г. К. Будников // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 1. – С. 81 – 89.
- Инверсионный вольтамперометрический анализ воды на содержание анилина и фенола / Л. С. Анисимова [и др.] // Заводская лаборатория. – 1999. – № 2. – С. 6 – 8.
- Коренман, Я. И. Экстракционное концентрирование и потенциометрическое определение фенолов в водах / Я. И. Коренман, Т. А. Кучментко // Заводская лаборатория. – 1997. – № 9. – С. 9 – 10.
- Определение «фенольного индекса» в воде методом циклического инъекционного анализа с автономным экстракционно-хроматографическим концентрированием / А. В. Булатов [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 1. – С. 18 – 21.
- Пат. 2377553 Россия. МПК G01N27/48, № 2008130143 / Н. А. Алексеева, М. А. Соколов, О. Ю. Ануфриева; заявлено 09.07.2008; опубл. 27.12.2009. – Режим доступа: <http://partcom.com/patent/ru2377553/>
- Пат. 2467312 Россия. МПК G01N2/76, C07C39, № 2010139451 / Л. Т. Рязанцева, Б. А. Спиридонов, В. И. Федянин; заявлено 24.09.2010; опубл. 27.03.2012. – Режим доступа: ru-patent.info/24/67/2467312.html
- Справочник по охране природы / К. П. Митрюшкин [и др.]; под ред. К. П. Митрюшкина. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 352 с.
- Циклическая вольтамперометрия анилина на стеклоглеродных электродах / И. К. Ускова [и др.] // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 129 – 133.
- Электрохимическое поведение фенола на стеклоглеродном электроде, модифицированном композицией ацетиленовой сажа-кислый дигексадецилфосфат, в присутствии бромида цетилтриметиламмония / Й. Пен [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 222 – 229.
- Chen, P. Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by specific Surface modification / P. Chen, R. L. McCreery // Anal. Chem. – 1996. – V. 68. – P. 3958 – 3965.

15. Ezerskis, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline solution Part I: A cyclic voltammetry study / Z. Ezerskis, Z. Jusys // Journal of applied electrochemistry. – 2001. – V. 31. – P. 1117 – 1124.
16. Fulian, Q. Laser activated voltammetry: measurement of the diffusion coefficients of electropassivating species. Application to pyrrole and phenol in aqueous solution / Q. Fulian, R. G. Compton // Anal. Chem. – 2000. – V. 72. – P. 1830 – 1834.
17. Tahar, N. B. Influence of temperature and applied potential on the permeability of polyphenol films prepared on vitreous carbon in acid and alkaline media / N. B. Tahar, A. Savall // Journal of applied electrochemistry. – 2013. – V. 43. – P. 595 – 604.
18. Wang, J. Scanning tunneling microscopic investigation of surface fouling of glassy carbon surfaces due to phenol oxidation / J. Wang, T. Martinez // J. Electroanal. Chem. – 1991. – V. 313. – P. 129 – 140.
19. Wang J. In situ electrochemical renewal of glassy carbon electrodes / J. Wang, M. S. Lin // Anal. Chem. – 1988. – V. 60. – P. 499 – 502.

Информация об авторах:

Ускова Ирина Климентьевна – ведущий инженер кафедры аналитической химии, 89050695564, irishaklim@yandex.ru.

Irina K. Uskova – chief engineer at the Department of Analytical Chemistry, Kemerovo State University.

Булгакова Ольга Николаевна – кандидат педагогических наук, доцент, зав. кафедрой аналитической химии, 89043753134, olbulgakova@gmail.com.

Olga N. Bulgakova – Candidate of Pedagogics, Associate Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry.

Статья поступила в редколлегию 30.04.2014 г.