



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1075140 A

350 G 01 N 27/52

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

РПЧ

(21) 3512027/18-25

(22) 12.11.82

(46) 23.02.84. Бюл. № 7

(72) А.И.Бых, А.В.Кукоба и Н.Н.Ро-
жицкий

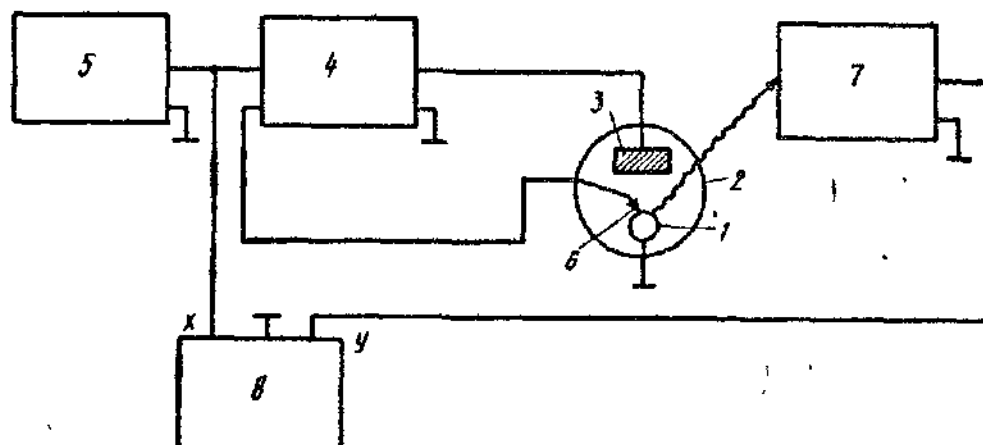
(71) Харьковский ордена Трудового
Красного Знамени институт радиоэлект-
роники

(53) 531.135(088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 787978, кл. G 01 N 27/48, 1980.

2. Электрохимия органических сое-
динений. Под ред. А.П.Томилова,
Л.Г.Феокистова, М., "Мир", 1976,
с. 19-30 (прототип).

(54) (57) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИА-
ЛОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЕ-
ЩЕСТВ, СПОСОБНЫХ К ЭЛЕКТРОХЕМИЛМИНЕС-
ЦЕНЦИИ, заключающийся в наложении ре-
гулируемого по заданной программе на-
пряжения на рабочий и вспомога-
тельный электроды электрохимической ячей-
ки, содержащей исследуемое вещество,
отличающийся тем, что,
с целью повышения точности определе-
ния потенциалов окисления и восста-
новления, регистрируют потенциал,
соответствующий появлению электрохе-
милюминесценции.



Фиг. 1

(19) SU (11) 1075140 A

Изобретение относится к электрохимии и может найти применение при определении потенциалов окисления (восстановления) веществ, способных к электрохемилюминесценции.

Известен способ определения потенциалов окисления (восстановления) электрохимически активных веществ, основанный на подаче на электрохимическую ячейку изменяющегося по заданной программе напряжения и регистрации фарадеевского тока или определенной гармонической составляющей этого тока [1].

Недостатками способа являются необходимость отделения фарадеевского тока, вызванного процессами окисления (восстановления) исследуемого вещества, от тока заряда емкости двойного электрического слоя (емкостного тока) и фоновых токов примесей, а также требование обеспечения полной индифферентности растворителя и фоновых электролитов в исследуемой области потенциалов.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ определения потенциалов окисления и восстановления веществ, способных к электрохемилюминесценции, заключающийся в наложении регулируемого по заданной программе напряжения на электрохимическую ячейку с рабочим и вспомогательным электродами, содержащую исследуемое вещество. Электрохимически активные вещества определяют при наложении линейно изменяющегося во времени напряжения между индикаторным электродом и электродом сравнения в трехэлектродной электрохимической ячейке, содержащей исследуемое вещество, регистрацией тока, протекающего через индикаторный электрод [2].

Недостатком известного способа является снижение точности определения потенциалов окисления (восстановления) веществ за счет протекающих параллельно с исследуемым процессом нефарадеевских процессов заряда емкости двойного электрического слоя и электрохимических процессов разряда ионов фоновых электролитов и примесей, удаление которых весьма трудоемко и не всегда возможно.

Целью изобретения является повышение точности определения потенциалов окисления и восстановления.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу определения потенциалов окисления и восстановления веществ, способных к электрохемилюминесценции, заключающемуся в наложении регулируемого по заданной программе напряжения на рабочий и вспомогательный электроды электрохимической ячейки, содержащей исследуемое вещество, регистрируют потен-

циал, соответствующий появлению электрохемилюминесценции.

Сущность способа заключается в том, что для веществ, способных к электрохемилюминесценции, справедливо соотношение

$$I_{эл} = K i_{\phi},$$

где $I_{эл}$ - интенсивность электрохемилюминесценции исследуемого соединения;

i_{ϕ} - фарадеевский ток окисления (восстановления) исследуемого соединения;

K - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы исследуемого соединения и условий электролиза (величина K для конкретных условий может быть определена экспериментально из наклона прямой в графике $I_{эл} = f(i_{\phi})$, т.е. интенсивность электрохемилюминесценции прямо пропорциональна величине фарадеевского компонента тока).

Повышение точности определения потенциалов начала процессов окисления (восстановления) в предлагаемом способе достигается тем, что регистрируемое свечение обусловлено только процессами окисления (восстановления) молекул вещества, способного к электрохемилюминесценции, а электрохимические процессы разряда тонов фоновых электролитов, примесей и нефарадеевские процессы заряда емкости двойного электрического слоя не приводят к образованию эмиттеров электрохемилюминесценции. Таким образом, по появлению сигнала электрохемилюминесценции однозначно определяют потенциал начала процессов окисления (восстановления) даже в условиях, когда токи фарадеевского процесса разряда ионов фоновых электролитов, примесей и нефарадеевских процессов заряда емкости двойного электрического слоя превышают ток окисления (восстановления) исследуемого вещества.

На фиг. 1 представлена структурная схема измерительной установки, реализующей предлагаемый способ; на фиг. 2 - 4 - зависимости интенсивности электрохемилюминесценции и тока через электрохимическую ячейку от потенциала электрода для следующих веществ: 1,5-дифенил-3-стирилпиразолина (фиг. 2-3), рубрена (фиг. 4).

На рабочий электрод 1 электролитической ячейки 2, выполненной из прозрачного в оптическом диапазоне материала и содержащей растворитель, электролит фона и исследуемое вещество, через вспомогательный электрод 3 и потенциостат 4 подают линейно изменяющееся напряжение от генератора 5. Величина линейно изменяющегося напряжения, приложенного к рабочему электроду, контролируется

относительно электрод 6 сравнения. Возникающую в ячейке электрохемилюминесценцию регистрируют с помощью фотоэлектронного умножителя 7. Напряжение с нагрузки фотоэлектронного умножителя поступает на регистрирующее устройство (вход "У" двухкоординатного самописца 8). На вход "Х" самописца поступает линейно изменяющееся напряжение, приложенное к рабочему электроду электрохимической ячейки. При достижении линейно изменяющимся напряжением, прикладываемым к рабочему электроду, величины, достаточной для начала протекания реакций окисления (восстановления) исследуемого вещества, вблизи рабочего электрода ячейки возникает электрохемилюминесценция, которую регистрируют фотоэлектронным умножителем и двухкоординатным самописцем. Из полученной графической зависимости интенсивности электрохемилюминесценции - потенциал определяют потенциал начала окисления (восстановления).

Пример 1. Исследовано восстановление 0,005 моль/л 1,5-дифенил-3-стирилпиразолина (ДФСП) в N,N-диметилформамиде на фоне 0,05 моль/л $(C_2H_5)_4NClO_4$. Композиция помещалась в трехэлектродную стеклянную электрохимическую ячейку с платиновым рабочим электродом площадью 0,2 мм² и водородным электродом сравнения. Через потенциостат на ячейку подавалось линейно возрастающее (по абсолютной величине) со скоростью 100 мВ/с напряжение. Интенсивность электрохемилюминесценции регистрировалась с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-84 (напряжение питания 1300 В). Вольтамперные кривые потенциал рабочего электрода - ток через электрохимическую ячейку были получены при подключении к ячейке универсального полиграфа ПУ-1.

Кривая 9 (фиг. 2) соответствует интенсивности электрохемилюминесценции (ток фотоэлектронного умножителя), кривая 10 - току через электрохимическую ячейку. Ток восстановления ДФСР полностью маскируется значительно большим током разряда электролита фона (кривая 10) и определить потенциал начала восстановления ДФСР не представляется возможным. Из кривой 9 легко определяется потенциал начала восстановления ДФСР, который для данной системы составляет 2,05 В относительно водородного электрода сравнения.

Пример 2. Исследовано окисление 0,005 моль/л ДФСР N,N-диметилформамиде на фоне 0,05 моль/л $LiClO_4$. Остальные условия эксперимента аналогичны приведенным в примере 1.

Кривая 11 (фиг. 3) соответствует интенсивности электрохемилюминесценции, кривая 12 - току, а кривая 13 - фоновому току системы N,N-диметилформамид + 0,05 моль/л $LiClO_4$, не содержащей исследуемого вещества ДФСР. Анализ кривых показывает, что из кривой 11 потенциал начала окисления ДФСР (1,04 В) определяется более точно, так как он не маскируется, как на кривой 12, зарядным током и фоновым током примесей (кривая 13).

Пример 3. Исследовано восстановление 0,002 моль/л рубрена в N,N-диметилформамиде на фоне 0,05 моль/л $LiCl$. Остальные условия эксперимента аналогичны приведенным в примере 1.

Кривая 14 (фиг. 4) соответствует интенсивности электрохемилюминесценции (фототок ФЭУ-84), кривая 15 току через рабочий электрод. Кривая 16 показывает зависимость фоновой ток - потенциал для системы N,N-диметилформамид + 0,05 моль/л $LiCl$. Анализ приведенных зависимостей показывает, что в данной композиции восстановление рубрена протекает параллельно с выделением металлического лития на платиновом рабочем электроде (потенциал начала выделения лития 3,15 В). Как видно, ток восстановления рубрена (кривая 15) полностью маскируется значительно большим по величине током разряда электролита фона (кривая 16) и определить потенциал начала восстановления рубрена не представляется возможным. Из кривой 14 легко определяется потенциал начала восстановления рубрена, который для данной системы составляет 3,25 В.

Решающим фактором, определяющим степень точности измерения, является отношение полезного сигнала к мешающему шумовому сигналу. Применительно к известному способу это отношение фарадеевского тока окисления (восстановления) исследуемого вещества $i_{\text{ф}}$ к фоновому току $i_{\text{фон}}$, который состоит из фарадеевского тока примесей, зарядного емкостного тока и тока разряда электролита фона. Определим это отношение для случая, изображенного на фиг. 3, где ток фона представлен кривой 13, а сумма фоновых токов и фарадеевского тока изучаемого вещества i_{Σ} - кривой 12. Для потенциала 1,2. Вблизи максимума тока имеем

$$\frac{i_{\text{ф}}}{i_{\text{фон}}} = \frac{i_{\Sigma} - i_{\text{фон}}}{i_{\text{фон}}} = \frac{10,4 - 2}{2} = 4,2,$$

а для потенциала начала окисления 1,04 В получим

$$\frac{i_{\text{ф}}}{i_{\text{фон}}} = \frac{2,4}{1,6} - \frac{1,6}{1,6} = 0,5$$

Подобные величины отношений сигнал/шум являются характерными и для других излучаемых систем.

Применительно к предлагаемому способу отношение сигнал/шум определяется отношением фототока ФЭУ при регистрации электрохемилюминесценции к темновому току, который для используемого ФЭУ-84 при напряжении питания 1300 В и температуре 300 К составляет около $2 \cdot 10^{-6}$ А. Таким образом, для случая, изображенного на фиг. 3, это отношение для потенциала 1,2 В составит $4,8 \cdot 10^4$, а для потенциала начала разряда уменьшится приблизительно до $5 \cdot 10^2$. Следовательно, отношение сигнал/шум в обоих вышеприведенных случаях превосходит до $5 \cdot 10^2$ раз аналогичное отношение для известного способа.

В случае, если в электрохимической ячейке имеется несколько веществ, способных к электрохемилюминесценции, то идентификация потенциалов каждого из них может быть осуществлена путем регистрации интенсивности электрохемилюминесценции в максимуме спектра каждого из соединений. Более точные результаты даст регистрация через оптический фильтр, частотная характеристика пропускания которого близка к спектру электрохемилюминесценции выделяемого соединения.

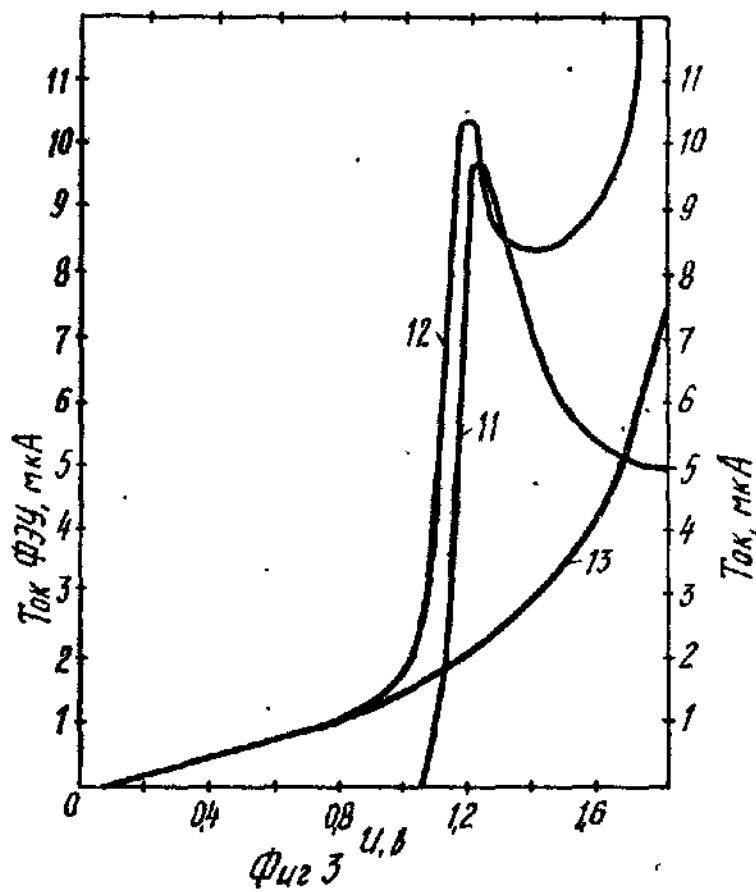
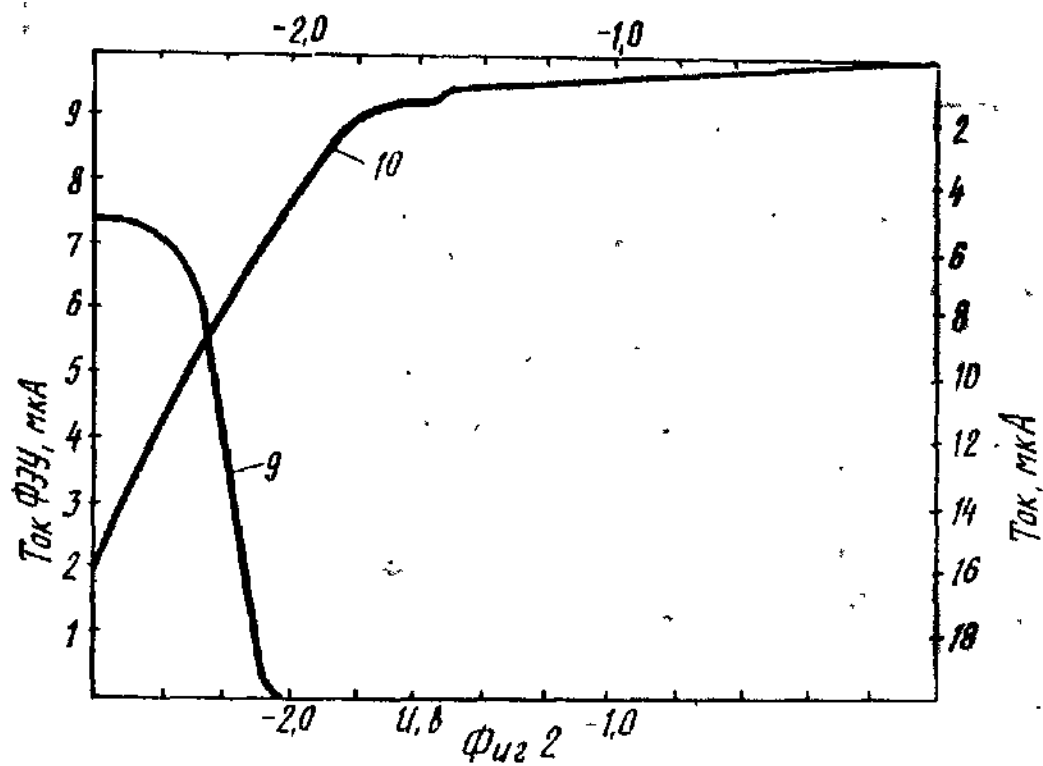
Использование предлагаемого способа позволяет определять потенциалы окисления (восстановления) веществ, способных к электрохемилюминесценции в области разряда электролита фона и растворителя (фиг. 2 и 4), что невозможно, применяя известные способы. Способ определять потенциалы окисления (восстановления) веществ с нестабильными продуктами электрохимических реакций при больших скоростях поляризующего напряжения, когда емкостный ток превосходит фарадеевский ток.

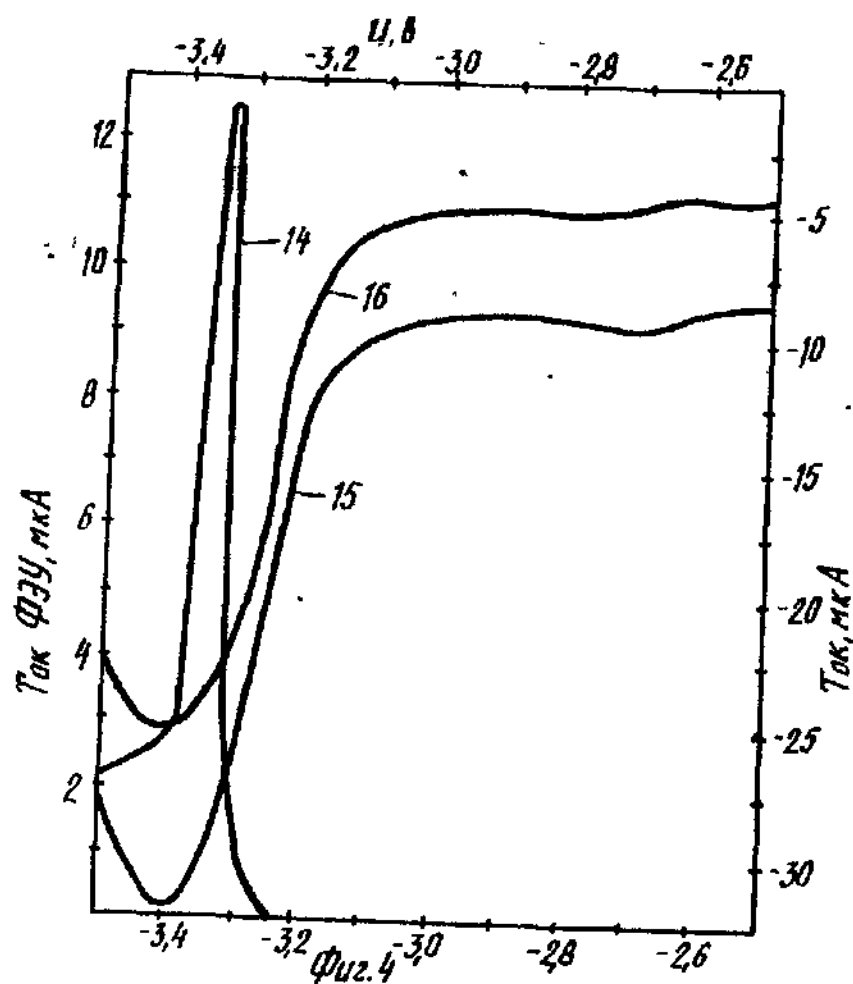
В условиях, когда растворитель и фоновый электролит являются индифферентными при электролизе, предлагаемый способ позволяет повысить точность измерения за счет устранения влияния фонового тока примесей и емкостного зарядного тока (фиг. 3).

Кроме того, определение потенциала окисления (восстановления) с помощью оптического измерения (регистрация интенсивности электрохемилюминесценции) вместо измерения фарадеевского тока позволяет снизить требования к электрическому экранированию электрохимической ячейки и через оптический канал электрически развязать входные и выходные цепи.

Прибор для электрохимических исследований - универсальный полярграф ПУ-1, принятый за базовый объект, не позволяет определять потенциалы окисления (восстановления) в условиях, когда фоновый ток соизмерим или превышает фарадеевский ток окисления (восстановления) исследуемого вещества.

Использование предлагаемого способа в этом приборе при незначительном его конструктивном изменении (дополнительном введении в цепь между электрохимической ячейкой и регистрирующим прибором устройства для регистрации света) позволит для веществ, способных к электрохемилюминесценции, увеличить точность измерения за счет снижения шумового фактора более чем в $5 \cdot 10^2$ раз, уменьшить трудоемкость подготовки растворов для исследований за счет снижения требований к чистоте исходных компонент и влиянию окружающей среды (O_2 , пары H_2O), расширить номенклатуру исследуемых соединений, дополнив ее веществами, потенциалы окисления (восстановления) которых лежат в области разряда растворителя и электролита фона.





Редактор Т.Кугрышева Составитель Г.Дамешек
 Техред А.Бабинец Корректор А.Тяско

Заказ 489/36 Тираж 823 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4