

В. І. Ткач – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”;

О. В. Болотін – кандидат хімічних наук, асистент кафедри аналітичної хімії Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”;

О. В. Волнянська – аспірант Державного вищого навчального закладу “Український державний хіміко-технологічний університет”;

В. В. Нечіпорук – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної хімії та екології хімічних виробництв Чернівецького національного університету

Про динамічну поведінку електроаналітичних процесів при амперметричному визначенні уротропіну (харчової добавки E-239)

Роботу виконано у ДВНЗ УДХТУ

Вивчено взаємодію органічного катіона гексаметилентетраміну (уротропіну UROH^+) – харчової добавки E-239 з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Для вивчення складу асоціатів, які утворюються, а також для встановлення значень іонних добутоків асоціатів був використаний метод амперметричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона структури Кеггіна. Запропоновано математичну модель електроаналітичних реакцій, що базується на двох змінних – поверхневій концентрації Γ_X адсорбованої речовини X ($X = (\text{Cat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) та об'ємній концентрації C_0 даної речовини біля поверхні електрода. За допомогою методів лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу досліджено вплив різних факторів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу.

Ключові слова: уротропін, амперметричне титрування, гетерополіаніон, структура Кеггіна.

Ткач В. И., Болотин А. В., Волнянская Е. В., Нечипорук В. В. О динамическом поведении электроаналитических процессов при амперметрическом определении уротропина (пищевой добавки E-239). Изучено взаимодействие органического катиона уротропина с гетерополианионами структуры Кеггина. Для исследования состава образующихся ассоциатов, а также для установления значений ионных произведений ассоциатов был использован метод амперметрического титрования с индикацией точки эквивалентности по силе диффузионного тока электровосстановления гетерополианиона структуры Кеггина. Предложена математическая модель электроаналитических реакций, которая базируется на двух переменных – поверхностной концентрации Γ_X адсорбированного вещества X ($X = (\text{Cat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) и объемной концентрации C_0 данного вещества у поверхности электрода. С использованием методов линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа исследовано влияние разных факторов на стойкость и воспроизводимость аналитического сигнала.

Ключевые слова: уротропин, амперметрическое титрование, гетерополианион, структура Кеггина.

Tkach V. I., Bolotin O. V., Volnyanskya O. V., Nechiporuk V. V. About Dynamical Behavior of Electroanalytical Processes in the Amperometric Determination Urotropine (Food Addition E-239). Interaction organic cations of urotropine and heteropolyanions of Keggin's structure was investigated. For research of composition of associates which are formed, correlation of reacting components, and also for an establishment of values of ionic products of associates have been used a method of amperometric titrations with indication of equivalence point on force of a diffusive current of electroreduction of Keggin's structure heteropolyanion. The mathematical model of electroanalytical responses is offered, which is based on two variable – superficial concentration Γ_X of adsorbed substance X ($X = (\text{Cat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and volumetric concentration C_0 of this substance near to the electrode surface. With utilization methods of the linear theory of stability and the bifurcation analysis explanation influence different factors on firmness and reproducibility analytical signal.

Key words: urotropin, amperometry titration, heteropolyanion, Keggin's structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Відомо, що поверхня електрода дуже часто виступає як каталізатор, визначаючи деякі особливості кінетики хімічних та електрохімічних реакцій. При цьому інколи можуть виникати нестійкості стаціонарного стану електрохімічної системи або

перехід системи з одного стаціонарного стану в інший. Характер часової поведінки таких систем визначається і особливістю кінетики процесів на поверхні катализатора, і швидкістю дифузії реагуючих частинок до цієї поверхні, а також електричними параметрами електролізу.

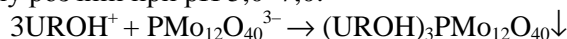
У роботі досліджено питання про фізико-хімічні причини виникнення динамічної нестійкості аналітичного сигналу у випадку кількісного визначення харчової добавки Е-239 (уротропін) амперометричним методом. Теоретичний аналіз ґрунтується на використанні розвинутого в роботі [1] математичного підходу до дослідження стійкості та динамічної поведінки електроаналітичних процесів, що протікають під час амперометричного визначення уротропіну.

Як показано в класичній роботі Шноля [2], наявність концентраційних та температурних градієнтів часто спричиняє виникнення автоколивної нестійкості, що призводить до періодичної зміни у часі аналітичного сигналу – граничного дифузійного струму, і, як наслідок, до порушення звичної для аналітичної хімії лінійної залежності.

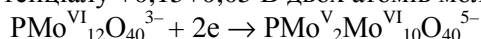
Уротропін (гексаметилентетрамін) як харчова добавка Е-239 належить до консервантів, які здатні збільшувати термін зберігання харчових продуктів, захищаючи їх від мікробіологічного псування [3–4].

Матеріали і методи. Досліджена взаємодія органічного катіона уротропіну (UROH^+) – харчової добавки Е-239 – з гетерополіаніонами структури Кеггіна таких гетерополікислот, як 12-молібденофосфатна (МФК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times 26\text{H}_2\text{O}$, 12-молібденкремнієва (МКК) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \times 14\text{H}_2\text{O}$, 12-вольфрамфосфатна (ВФК) $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times 31\text{H}_2\text{O}$, 2-молібдо-10-вольфрамгалієва кислота (МВГК) $\text{H}_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} \times n\text{H}_2\text{O}$, які мають різну стійкість та заряд гетерополіаніонів (ГПА) [5]. Для вивчення складу асоціатів, які утворюються, і встановлення значень іонних добуток розчинності асоціатів та кількісного визначення уротропіну був використаний метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення ГПА структури Кеггіна [5–7].

Як оптимальний аналітичний реагент на уротропін обрано 12-молібденофосфатну гетерополікислоту (МФК) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \times 26\text{H}_2\text{O}$, яка взаємодіє з органічним катіоном уротропіну в співвідношенні $[\text{UROH}^+] : [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}] = 3:1$. Реакція взаємодії між гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ і трьома органічними катіонами уротропіну з утворенням малорозчинного асоціату проходить стехіометрично [5] у водному розчині при рН 5,0–7,0:



Під час вольтамперометричного вивчення електрохімічної поведінки органічного катіона UROH^+ виявилось, що у процесі катодної поляризації в інтервалі від +0,5 В до –0,5 В він є неелектроактивною хімічною сполукою. В тих же умовах гетерополіаніон 12-молібдофосфатної кислоти у випадку використання як фонового електроліту 0,1 М розчину натрій сульфату дає чітку хвилю електровідновлення в межах потенціалу +0,15+0,05 В двох атомів молібдену [7]:



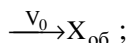
Так як між речовиною, яка визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, то можливе амперометричне титрування уротропіну водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона.

У випадку, що розглядається в нашій роботі, на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу, окрім перелічених процесів перенесення, буде також впливати динаміка процесів заповнення поверхні мікроелектрода малорозчинною речовиною $(\text{UROH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, так як і спряженість цього процесу з дифузією та нелінійними поверхневими хімічними та електрохімічними перетвореннями. Підкреслимо, що наявність такого спряження, зазвичай, не враховують у розробці методик кількісного визначення різних речовин (з використанням реакції осадження) методами титрування за граничним дифузійним струмом.

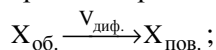
Математичний підхід, що використовується в роботі, наводиться для якісного дослідження електроаналітичних процесів і виявлення причин виникнення можливих джерел нестійкості аналітичного сигналу для їх усунення під час розробки методик кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин методами амперометричного титрування.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Розглянемо електрохімічну систему, в якій перебігає низка хімічних та електрохімічних процесів:

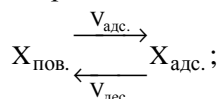
а) утворення малорозчинного асоціату $(\text{UOH})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\downarrow$ в об'ємі у процесі амперометричного титрування харчової добавки E-239, яке відбувається завдяки реакції взаємодії між гетерополіаніоном $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ і трьома органічними катіонами уротропіну:



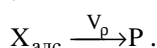
б) дифузія речовини X з об'єму до поверхні “мікроелектрод – розчин”:



в) зворотна реакція адсорбції – десорбції речовини X на поверхні мікроелектрода:



г) поверхневі хімічні або електрохімічні перетворення речовини $X_{\text{адс}}$ зі швидкістю V_p , внаслідок чого утворюється деякий кінцевий продукт P:



Для вивчення часової еволюції такої системи достатньо ввести дві змінні: поверхневу концентрацію Γ_X адсорбованої речовини X і об'ємну концентрацію C_0 речовини X біля поверхні мікроелектрода. Важливо зазначити, що така система є аналогом фізико-хімічної системи з гетерогенним каталізом одного виду речовини. Тому математичний опис і всі висновки справедливі для обох типів систем.

Вважаючи, що адсорбція на мікроелектроді здійснюється згідно з механізмом кінетики Ленгмюра, взявши до уваги основний постулат кінетики гетерогенних хімічних реакцій, кінетичне рівняння зміни в часі поверхневої концентрації речовини X матиме такий вигляд:

$$\frac{d\Gamma_X}{dt} = k_{\text{адс.}} C_0 \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{\text{макс.}}} \right) - k_{\text{дес.}} \Gamma_X - k_p \Gamma_X, \quad (1)$$

де $\Gamma_{\text{макс.}}$ – максимальна поверхнева концентрація адсорбованої речовини; $\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{\text{макс.}}} \right)$ – ступінь вільної поверхні мікроелектроду; t – час.

Допустивши, що товщина дифузійного шару постійна та рівна d_0 , а розподіл концентрації речовини X у даному шарі є лінійним, беручи до уваги напрямки потоків речовини X за рахунок процесів дифузії, адсорбції та десорбції (міграційним потоком нехтуємо), можна показати [8], що:

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{2}{\delta_0} \left[\frac{D}{\delta_0} (C_{\text{об}} - C_0) - k_{\text{адс.}} C_0 \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{\text{макс.}}} \right) + k_{\text{дес.}} \Gamma_X \right], \quad (2)$$

де C_0 – концентрація речовини X біля поверхні мікроелектрода; $C_{\text{об}}$ – концентрація на віддалі δ_0 від електрода.

Увівши безрозмірні змінні $U = C_0/C_{\text{об}}$, $\Theta = \Gamma_X/\Gamma_{\text{макс.}}$, $\tau = 2Dt/\delta_0^2$, запишемо рівняння (1, 2) нелінійної електрохімічної кінетики у такому вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{d\tau} = \beta^{-1} [k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) - k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_p \Theta] \equiv F_1; \\ \frac{dU}{d\tau} = 1 - U + k_{\text{дес.}} g(\Theta) \Theta - k_{\text{адс.}} f(\Theta) U (1 - \Theta) \equiv F_2. \end{cases} \quad (3)$$

При цьому $0 \leq U \leq 1$, $0 \leq \Theta \leq 1$, а константи адсорбції та десорбції в загальному випадку є нелінійними функціями Θ .

У нашій роботі зосереджено увагу на визначенні типів динамічної поведінки аналітичного сигналу в системі з реакціями (а–г), загальна математична модель яких запропонована в роботі [8], для випадків адсорбції Ленгмюра та відхилення від кінетики Ленгмюра, коли адсорбція потребує m суміжних вакантних місць.

Дослідимо систему диференціальних рівнянь (3) за першим наближенням.

Із умови стаціонарності маємо:

$$\begin{cases} k_a f(\Theta_S) U_S (1 - \Theta_S) - k_d g(\Theta_S) \Theta_S - k_e \Theta_S = 0; \\ 1 - U_S + k_d g(\Theta_S) \Theta_S - k_a f(\Theta_S) U_S (1 - \Theta_S) = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Звідси:

$$\begin{cases} U_S = 1 - k_e \Theta_S; \\ k_a f(\Theta_S)(1 - k_e \Theta_S)(1 - \Theta_S) - k_d g(\Theta_S) \Theta_S - k_e \Theta_S = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Стаціонарні значення Θ_S і U_S можна знайти з рівнянь (5) для конкретного вигляду функцій $f(\Theta)$, $g(\Theta)$ і чисельних значень констант швидкостей реакцій $k_{алс}$, $k_{дес}$ і k_p .

Дослідимо стійкість стаціонарних станів за допомогою лінійної теорії стійкості. Обчислимо для системи диференціальних рівнянь (3) функціональну матрицю Якобі J в стаціонарному стані, яка має вигляд:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (6)$$

де

$$a_{11} = \left. \frac{\partial F_1}{\partial \Theta} \right|_S = \beta^{-1} \left[k_a U_S (1 - \Theta_S) \frac{\partial f(\Theta_S)}{\partial \Theta} - k_a f(\Theta_S) U_S - k_d \Theta_S \frac{\partial g(\Theta_S)}{\partial \Theta} - k_d g(\Theta_S) - k_e \right];$$

$$a_{12} = \left. \frac{\partial F_1}{\partial U_S} \right|_S = \beta^{-1} k_a f(\Theta_S)(1 - \Theta_S);$$

$$a_{21} = \left. \frac{\partial F_2}{\partial \Theta} \right|_S = k_a f(\Theta_S) U_S - k_a U_S (1 - \Theta_S) \frac{\partial f(\Theta_S)}{\partial \Theta} + k_d g(\Theta_S) + k_d \Theta_S \frac{\partial g(\Theta_S)}{\partial \Theta};$$

$$a_{22} = \left. \frac{\partial F_2}{\partial U_S} \right|_S = -k_a f(\Theta_S)(1 - \Theta_S) - 1.$$

Знайдемо тепер власні значення ω лінеаризованої системи диференціальних рівнянь (власні значення матриці Якобі), які є коренями характеристичного рівняння:

$$\omega^2 - (a_{11} + a_{22})\omega + (a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}) = 0,$$

або

$$\omega^2 - \text{tr}_{ss} J \omega + \det_{ss} J = 0, \quad (7)$$

де $\text{tr}_{ss} J$ і $\det_{ss} J$ – слід і детермінант матриці Якобі, які обчислюються в стаціонарних станах.

Стійкість стаціонарного розв'язку системи характеризується власними значеннями W функціональної матриці Якобі. Під час зміни одного із параметрів системи характер стійкості може змінюватися тільки в точках, де власне значення W переходить із лівої половини комплексної площини в праву (або навпаки). При цьому розрізняють два випадки:

1. Перехід дійсного власного числа через нуль (схема 1) – дійсна біфуркація (біфуркація “сідло-вузол” або біфуркація виникнення множинності стаціонарних станів). Під час цього переходу зникає або з'являється пара стаціонарних розв'язків, а ті, які були, можуть змінювати свій характер: стійкий стан може стати нестійким або навпаки.

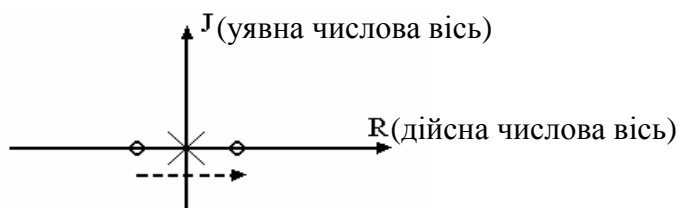


Схема 1

2. Якщо пара комплексно спряжених власних чисел перетинає уявну вісь, кількість стаціонарних розв'язків не змінюється, проте характер стаціонарного розв'язку під час цього переходу може змінюватися. Точки діаграми стаціонарних розв'язків, у яких пара комплексноспряжених власних чисел перетинає уявну вісь, називаються точками бифуркації Хопфа (точками комплексної бифуркації), у яких (при виконанні певних умов) від гілки стаціонарних розв'язків відходить гілка періодичних розв'язків.

Схема 2

Для найбільш розповсюдженого в кінетиці гетерогенних хімічних реакцій випадку, коли $f = (1 - \hat{r}_1)^m$, $g = 1$, система рівнянь математичної моделі (3) має такий вигляд:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{d\tau} = \beta^{-1} [k_{адс.} U(1-\Theta)^{m+1} - k_{дес.} \Theta - k_{\rho} \Theta] \equiv F_1; \\ \frac{dU}{d\tau} = 1 - U + k_{дес.} \Theta - k_{адс.} U(1-\Theta)^{m+1} \equiv F_2. \end{cases} \quad (8)$$

Стаціонарні значення Θ_S і U_S знаходимо із умови $F_1=F_2=0$, звідки маємо:

$$U_S = 1 - k_{\rho} \Theta_S; \quad (9)$$

$$f_3(\Theta_S) = k_{адс.} (1 - \Theta_S)^{m+1} (1 - k_{\rho} \Theta_S) - k_{дес.} \Theta_S - k_{\rho} \Theta_S = 0.$$

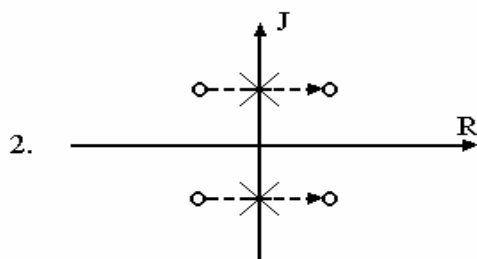
Θ_S можна знайти графічно як точки перетину графіка функції $f_3(\Theta)$ з віссю абсцис $O\Theta$. Тоді $U_S = 1 - k_{\rho} \Theta_S$. Зауважимо, що стаціонарний стан можливий тільки за умови $0 < k_{\rho} < \frac{1}{\Theta}$.

Якобіан системи (1) має вигляд:

$$J = \begin{pmatrix} \beta^{-1} [-(m+1)k_{адс.} U_S (1-\Theta_S)^m - k_{дес.} - k_{\rho}] & \beta^{-1} k_{адс.} (1-\Theta_S)^{m+1} \\ (m+1)k_{адс.} U_S (1-\Theta_S)^m + k_{дес.} & -k_{адс.} (1-\Theta_S)^{m+1} - 1 \end{pmatrix},$$

а детермінант $\det J_{SS}$ і слід Якобіану $\text{tr} J_{SS}$ будуть:

$$\det J_{SS} = \beta^{-1} [(m+1)k_{адс.} U_S (1-\Theta_S)^m + k_{адс.} k_{\rho} (1-\Theta_S)^{m+1} + k_{дес.} + k_{\rho}] > 0; \quad (10)$$



$$\text{tr} J_{SS} = -\{\beta^{-1} [(m+1)k_{адс.} U_S (1-\Theta_S)^m + k_{адс.} k_{\rho} (1-\Theta_S)^{m+1} + k_{дес.} + k_{\rho}] + k_{адс.} (1-\Theta_S)^{m+1} + 1\} < 0.$$

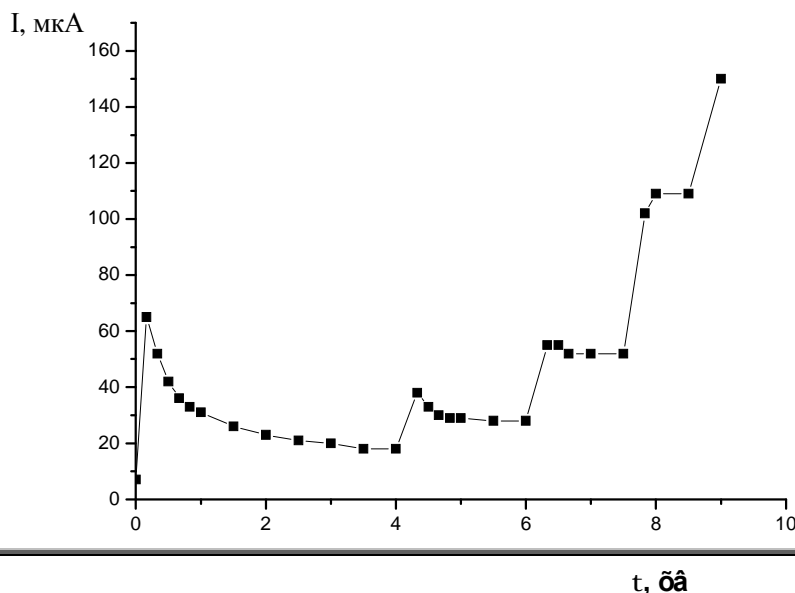


Рис. 1. Амперодинамічна крива титрування 5,00 мл 10^{-2} М Е-239 10^{-2} М розчином МФК

Рівняння (10) описують поведінку системи поблизу стаціонарного стану, причому при реалізації кінетики Ленгмюра маємо $m = 0$, відхилення від неї внаслідок вимоги для адсорбції m вакантних місць враховується при $m \neq 0$. Видно, що дійсна частина власних значень характеристичного многочлена завжди від'ємна ($\text{Re}\omega_{1,2} < 0$) і, згідно з теоремою стійкості Ляпунова, система приходить в стійкий стаціонарний стан. Іншими словами, це означає швидке встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу ($i_d^{\text{гран.}}$) після додавання кожної порції титранта (рис. 1 і 2), що приводить до відтворюваних результатів титрування за граничним дифузійним струмом. Тому не слід очікувати виникнення динамічної нестійкості при кількісному визначенні Е-239.

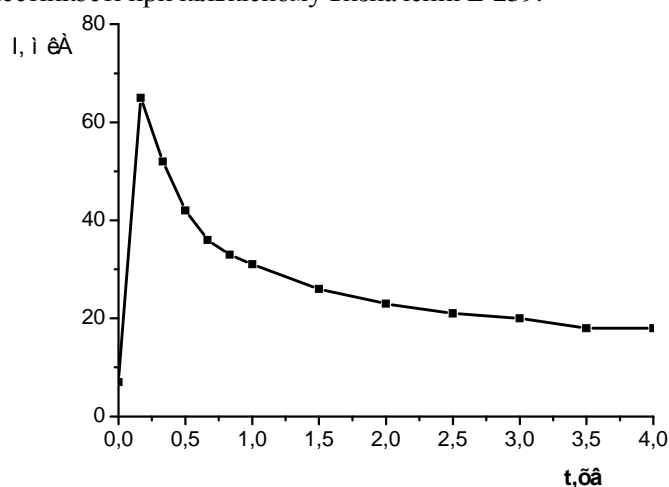


Рис. 2. Фрагмент амперодинамічної кривої (рис. 1), яка демонструє швидке встановлення стаціонарного значення аналітичного сигналу ($i_d^{\text{гран.}}$) та неможливість виникнення динамічної нестійкості під час кількісного визначення Е-239

Однак у кожному конкретному випадку питання про стійкість електроаналітичного процесу та відтворюваність аналітичного сигналу потрібно вирішувати окремо. При цьому у плануванні експериментальних досліджень електроаналітичних процесів необхідно опиратися на загальні положення теорії нелінійних коливань [1, 8].

Висновки.

1. Розглянуто нестационарну кінетичну модель електроаналітичних процесів, які відбуваються під час кількісного визначення нітрогенвмісних органічних речовин методами амперометричного титрування;

2. Вивчено еволюцію аналітичного сигналу ($i_d^{\text{гран.}}$) у часі залежно від параметрів математичної моделі (3) при різних початкових значеннях поверхневих концентрацій реагуючих речовин;

3. Результати математичного моделювання впливу різних факторів на стійкість та відтворюваність аналітичного сигналу ($i_d^{\text{гран.}}$) добре узгоджуються з експериментальними даними з вивчення динамічної поведінки електроаналітичних процесів, що відбуваються при амперметричному титруванні уротропіну розчином фосфатно-молібденової гетерополікислоти.

Література

1. Ковтун В. Н. О динамическом поведении системы $\text{Ni}-\text{H}_2\text{SO}_4$ в области высоких анодных потенциалов в зависимости от режимов электролиза / В. Н. Ковтун, А. В. Болотин // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 111–115.
2. Букатина А. Е. Возможные причины периодического изменения силы тока при полярографическом измерении концентрации кислорода / А. Е. Букатина, С. Э. Шноль // Колебательные процессы в биологических и химических системах. – М. : Наука, 1967. – С. 379–384.
3. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки : энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – СПб. : ГИОРД, 2003. – 688 с.

4. Ластухін Ю. О. Харчові добавки. Е–коди. Будова. Одержання. Властивості / Ю. О. Ластухін. – Л. : Центр Європи, 2009. – 836 с.
5. Волнянська О. В. Визначення уротропіну (харчової добавки Е-239) методом амперометричного титрування / О. В. Волнянська, О. В. Болотін, В. І. Ткач // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 3. – С. 145–147.
6. Ткач В. И. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02. – Днепропетровск : ДДУ, 1999. – 360 с.
7. Ткач В. І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини / В. І. Ткач. – Д. : ДДУ, 1995. – 196 с.
8. Нечипорук В. В. Влияние зависимостей скоростей адсорбции и десорбции от степени заполнения на поведение систем с электрокаталитическими поверхностными реакциями / В. В. Нечипорук, М. М. Ткачук, И. В. Берладин // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 52–60.

Статтю подано до редколегії
28.09.2010 р.