

Стъклографит модифициран с рутениев оксид хексацианоферат (RuOHCF): електрохимично поведение и активност при електроредукция на водороден пероксид в силно кисела среда

Тотка Додевска

Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate (RuOHCF) Modified Glassy Carbon: Electrochemical Behavior and Catalytic Activity towards Hydrogen Peroxide Electroreduction in Strong Acidic Medium: The electrochemical behavior of ruthenium oxide hexacyanoferrate film electrochemically deposited onto a glassy carbon surface is reported. The RuOHCF modified electrode exhibited four redox couples in strong acidic medium (pH 1,7), attributed to $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion and three ruthenium forms, characteristic of ruthenium oxide compounds. Cyclic voltammetry experiments indicated that the cathodic reduction of hydrogen peroxide at the RuOHCF/GC modified electrode is facilitated, occurring at 0 V vs. Ag/AgCl, 3M KCl. The proposed sensor presented good analytical properties for hydrogen peroxide determination: a large dynamic concentration range (0,03 – 10 mM) and a sensitivity of $53,7 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at an applied potential of 0 V (up to 4 mM H_2O_2 and sensitivity of $90,5 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at potential of -0,05 V respectively).

Key words: ruthenium oxide hexacyanoferrate, modified electrodes, hydrogen peroxide reduction, electrocatalysis

ВЪВЕДЕНИЕ

Нарастващият изследователски интерес към получаването и характеризирането на метални хексацианоферати като електроактивни материали се дължи на високата каталитична активност, която проявяват в редица електрохимични реакции. Тези неорганични материали се отличават с уникални структурни характеристики, значителна химична и електрохимична стабилност. Метални хексацианоферати на някои преходни метали успешно са приложени в електроанализа на различни катиони [5,8], органични и неорганични вещества – етанол [3], аскорбинова киселина [1,6], деоксигуанозин [7], хидроксилламин [9], хидразин [4,9] и др.

Целта на настоящата работа е да бъде изследвано електрохимичното поведение на стъклографитов електрод, модифициран с филм от рутениев оксид хексацианоферат (RuOHCF), както и да бъде изучена неговата каталитична активност при електроредукция на водороден пероксид в силно кисела среда. Водородният пероксид е неорганично електроактивно вещество, което намира широка употреба като окислител и избелващ агент във фармацевтичната, козметичната, текстилната и хартиената промишленост.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и апаратура

Реактиви: $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , HCl и KCl (Fluka). Работен електрод: стъклографит с $d=3,0 \text{ mm}$ (Metrohm), запресован в тefлонов цилиндър. Електрохимичните експерименти бяха извършвани с портативна компютърно контролирана електрохимична станция EmStat2 (PalmSens BV, The Netherlands) с лицензиран софтуер "PSTrace 2.5.2.". Използвана беше термостатирана триелектродна клетка с работен обем 10-50 mL; сравнителен електрод: Ag/AgCl (3M KCl); спомагателен електрод: Pt-проводник.

Всички представени резултати бяха получени като средна стойност от три независими измервания.

Получаване на модифициран с RuOHCF стъклографит

Предобработката на работната повърхност на стъклографитовия електрод включваше полиране с алуминиева паста (0,3 и 0,05 μm) върху специална за целта

тъкан (LECO, USA) и последващо почистване с ултразвук в бидестилирана вода за 3 min.

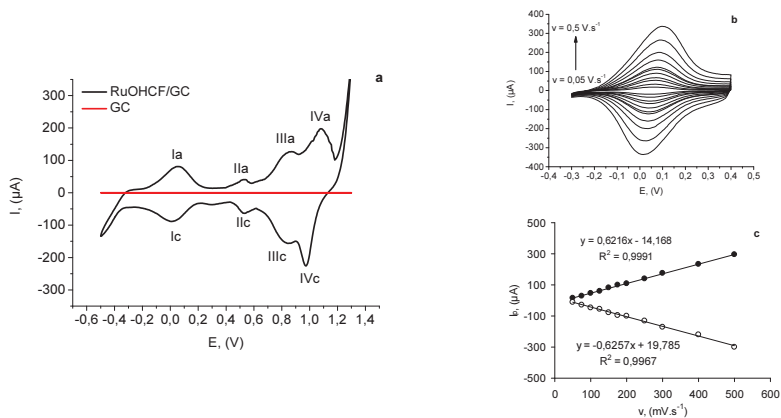
Работната повърхност на стъклографита беше модифицирана чрез електроотлагане на филм от RuOHCF както следва: електродът се подлага на цилиране (50 цикъла) в интервала от -0,5 до 1,3 V (при скорост 0,1 V.s⁻¹) в прясно приготвен електролит, съдържащ: 1% RuCl₃, 0,05M HCl, 0,5M KCl и 5.10⁻³ M K₃[Fe(CN)₆].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Електрохимично поведение на стъклографит модифициран с RuOHCF

Цикличната волтампетрия (CV) беше използвана като техника за получаване на качествена информация за електрохимичните процеси, протичащи във филма от RuOHCF, отложен върху повърхността на стъклографита. Методът предоставя значителна информация относно кинетиката на хетерогенните електрон-трансферни реакции; използва се за бързо локализиране на редокс-потенциалите на електроактивни вещества и за оценка на влиянието на средата върху редокс-процеса.

На Фигура 1а са представени цикличните волтампетри на чист стъклографит (GC) и на същия стъклографит, модифициран с рутениев оксид хексацианоферат (RuOHCF/GC), регистрирани във фонов електролит 0,05M HCl + 0,5M KCl в потенциалната област от -0,5 до 1,3 V.



Фиг. 1. а) Циклични волтампетри на стъклографит (червен цвят) и на модифициран стъклографит RuOHCF/GC (черен цвят) регистрирани в електролит 0,05M HCl + 0,5M KCl при скорост 0,1 V.s⁻¹ след предварително деаериране на електролита с Ar; б) Циклични волтампетри на RuOHCF/GC в диапазона от -0,3 до 0,4 V при скорости от 0,05 до 0,5 V.s⁻¹ (отвътре навън); в) Зависимост на тока в анодния (пълтни кръгчета) и катодния (празни кръгчета) пик от скоростта на сканиране; сравнителен електрод: Ag/AgCl, 3M KCl; температура 25 °C.

Видно е, че върху повърхността на базовия стъклографитов електрод не протича редокс-процес. Същевременно за модифицирания стъклографит се наблюдават анодни и катодни токови пикове, съответстващи на редокс-процеси, които протичат с участието на филма от RuOHCF, отложен върху електродната повърхност. Регистрират се четири двойки ясно дефинирани редокс-пикове, маркирани на фигурата съответно с I, II, III и IV. Редокс-двойки I, II и IV (Таблица 1)

се асоциират с реакциите $[\text{Ru(II)-O/Fe(II)-CN}]/[\text{Ru(III)-O/Fe(II)-CN}]$, $[\text{Ru(III)-O/Fe(II)-CN}]/[\text{Ru(III)-O/Fe(III)-CN}]$ и $[\text{Ru(III)-O/Fe(III)-CN}]/[\text{Ru(IV)-O/Fe(III)-CN}]$. Редокс-двойка II с формален редокс-потенциал $E_p^0 = 0,54 \text{ V}$ съответства на редокс-реакцията $[\text{Ru(III)-NC-Fe(II)}]/[\text{Ru(III)-NC-Fe(III)}]$.

Изследването на електрохимичното поведение на модифицирания с филм от RuOHCF електрод показва, че с увеличаване на скоростта на сканиране от 0,01 до 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ потенциалната разлика на пиковите ΔE_p нараства; за всяка редокс-двойка се наблюдава изместване на потенциала на анодния пик в положителна страна, респективно изместване на потенциала на катодния пик в отрицателна страна. На Фигура 1b е показано изменението на височината на анодния (I_a) и на катодния (I_c) пикове, съответстващи на редокс-двойката Ru(II)/Ru(III), при увеличаване на скоростта на разгъване на потенциала. Зависимостта $I_p = f(v)$ и за катодния, и за анодния пик, е строго линейна до 0,5 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (Фигура 1c). Увеличаването на потенциалната разлика ΔE_p с нарастване на скоростта на сканиране е незначително до скорост 0,2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ и не надвишава 40 mV, което доказва, че електронният трансфер в RuOHCF-филм е много бърз.

Таблица 1. Стойности на потенциалите на катодния (E_p^c) и анодния пик (E_p^a), ΔE_p и формалния редокс-потенциал (E_p^0) на редокс-двойките, регистрирани с RuOHCF/GC в електролит 0,05M HCl + 0,5M KCl в потенциалния диапазон от -0,5 до 1,3 V при скорост 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

редокс-двойка	$E_p^a, \text{ V}$	$E_p^c, \text{ V}$	$\Delta E_p, \text{ V}$	$E_p^0, \text{ V}$
I	0,006	0,01	0,004	0,008
II	0,54	0,53	0,01	0,54
III	0,81	0,89	0,08	0,85
IV	1,08	0,98	0,1	1,03

Изследванията показаха, че зависимостта $\Delta E_p = f(\ln v)$ е линейна с наклон 14,2 ($r^2=0,998$), което потвърждава, че скоростта на редокс-реакцията $[\text{Ru(II)-O/Fe(II)-CN}]/[\text{Ru(III)-O/Fe(II)-CN}]$ е висока. Едноелектронен трансфер с малък наклон на зависимостта $\Delta E_p = f(\ln v)$ е показателен за бърза електрохимична реакция [2].

Влиянието на pH на фоновия електролит върху електрохимичното поведение на модифицирания с RuOHCF електрод беше изучено чрез циклична волтамперометрия в диапазона от pH-стойности от 1,7 до 5. Волтамперограмите свидетелстват, че с увеличаване на pH формата на токовите максимуми се изменя (особено силно това е изразено за редокс-двойките III и IV) и най-общо намалява тяхната височина. Наблюдаваното доказва, че филмът от RuOHCF е стабилен само в силно кисела среда (pH 1,7).

Електрокаталитична активност на стъклографит модифициран с RuOHCF при редукция на водороден пероксид в силно кисела среда

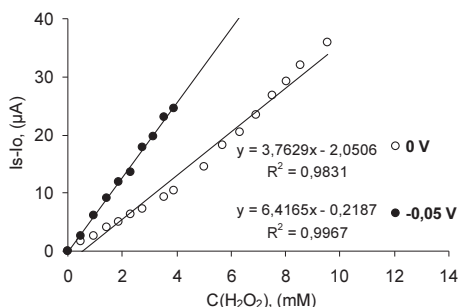
Предварителните циклични волтамперни изследвания на модифицирания с RuOHCF електрод, проведени при скорост 0,1 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ в електролит 0,05M HCl + 0,5M KCl (pH 1,7), доказаха електрокаталитичната активност на RuOHCF-филм в реакцията на редукция на H_2O_2 . Волтамперограмите свидетелстват, че при внасяне на H_2O_2 в системата токът в редукционния пик при 0,01 V нараства значително, което е съпроводено от понижаване на тока в съответния аноден пик. При това с увеличаване на концентрацията на H_2O_2 в работния електролит, токът на редукция на H_2O_2 нараства линейно. Тези резултати показват, че модифицираният с RuOHCF-филм електрод може да бъде използван за амперометрично количествено

определяне на водороден пероксид при нисък потенциал (около 0 V). Електрохимичното измерване при потенциали в границите от -0,1 до 0 V е оптимално, тъй като при тези условия се свеждат до минимум интерференциите от други електрохимичноактивни вещества, съпътстващи анализа.

За да бъде доказана приложимостта на модифицирания с RuOHCF стъклографит за количествено определяне на H₂O₂ в режим на електроредукция, бяха проведени хроноамперометрични изследвания при постоянен потенциал. При този тип измервания на работния модифициран електрод се задава постоянен потенциал и се изчаква установяването на стационарния фонов ток (I_0). След регистрирането на последния, в клетката се добавя определен обем (μL) от разтвор на H₂O₂ с концентрация 3×10^{-2} M (приготвен непосредствено преди опита) и се отчита новата стойност на стационарния ток (I_S) в резултат от добавянето на анализа.

Концентрационните измервания с модифицирания електрод RuOHCF/GC бяха проведени при два потенциала: 0 и -0,05 V. Хроноамперометричните записи ясно показват, че при внасяне на аликвотни части от разтвора на H₂O₂ токът на редукция стъпаловидно нараства.

От калибрационната графика (Фигура 2), построена на базата на резултатите получени от хроноамперометричното изследване е видно, че електродната чувствителност значително нараства с изместване на работния потенциал в катодна посока. Стойностите на чувствителността, отнесени за единица видима повърхност, са както следва: $53,7 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ при 0 V и съответно $90,5 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ при -0,05 V. Концентрационната област, в която зависимостта на амперометричния сигнал е строго линейна, е значително по-къса при -0,05 V (до 4 mM H₂O₂). При работен потенциал 0 V количественото определяне на H₂O₂ е възможно до 10 mM при откриваем минимум на анализа 30 μM .



Фиг. 2. Калибрационна графика за модифициран електрод RuOHCF/GC във фонов електролит 0,05M HCl + 0,5M KCl при потенциали -0,05 V и 0 V; температура 25 °C.

Установено беше, че задаването на стойности на потенциала по-катодни от -0,05 V се съпровожда със значително увеличение както на фоновия ток, така и на шума на амперометричното определяне. Поради това аналитични измервания при по-ниски потенциали не бяха проведени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По електрохимичен път върху стъклографитов електрод е отложен филм от RuOHCF, който се характеризира с висока стабилност в силно кисела среда (pH 1,7). Цикличните волтаметрични изследвания на модифицирания с RuOHCF електрод при тези условия свидетелстват за протичане на бързи обратими електронобменни процеси, асоциирани с четири редокс-двойки. Установена е висока каталитична

активност на електрода в реакцията на електроредукция на водороден пероксид, която се асоциира с редокс-двойката Ru(II)/Ru(III).

Представеният в настоящата работа модифициран електрод RuOHCF/GC има много добра чувствителност при амперометрично определяне на водороден пероксид при ниски потенциали (-0,05 и 0 V vs. Ag/AgCl, 3M KCl) в силно кисела среда. Сигналят на системата стационарна в рамките на не повече от 20 секунди и има линейна зависимост от концентрацията на анализа в много широк диапазон – до 10 mM H₂O₂.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Cai C.X., Xue K.H., Xu S.M., „Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation”, J. Electroanal. Chem., 2000, 486, 111-118.

[2] Cataldi T.R.I., Salvi A.M., Centonze D., Sabbatini L., „Voltammetric and XPS investigations of polynuclear ruthenium-containing cyanometallate film electrodes”, J. Electroanal. Chem., 1996, 406, 91-99.

[3] Costa W.M., Cardoso W.S., et al., „Electrochemical behaviour of ruthenium-hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode and catalytic activity towards ethanol electrooxidation”, J. Braz. Chem. Soc., 2013, 24 (4), 651-656.

[4] Costa W.M., et al., „Hydrazine oxidation catalyzed by ruthenium hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode”, J. Appl. Electrochem., 2010, 40 (2), 375-382.

[5] Lin Y.H., Cui X.L., „Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube–polyaniline–nickel hexacyanoferrate nanocomposites”, J. Mater Chem., 2006, 16, 585-592.

[6] Paixao T.R.L.C., Barbosa M.T. et al., „Continuous monitoring of ascorbate transport through neuroblastoma cells with a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified microelectrode”, Analyst, 2008, 133, 1605-1610.

[7] Paixao T.R.L.C., Bertotti M., „Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film”, Electrochim. Acta, 2007, 52 (5), 2181-2188.

[8] Pedrosa V.A., Bertotti M., „Electrochemical Behavior of Thin Ruthenium-Modified Cobalt-Hexacyanoferrate Films Immobilized on Self Assembled Monolayer Gold Electrodes”, Int. J. Electrochem. Sci., 2007, 2, 113-122.

[9] Salimi A., Abdi K., „Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol-gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine”, Talanta, 2004, 63, 475-483.

Благодарности

Авторът изказва благодарност на фонд „Научни изследвания” при МОН (договор № ДВУ-02/38) за оказаната финансова помощ при настоящите изследвания.

За контакти:

Гл. ас. д-р Тотка Михайлова Додевска, Катедра “Неорганична химия и физикохимия”, УХТ – Пловдив, тел.: 032/603679, e-mail: dodevska@mail.bg

Докладът е рецензиран