

УДК 541.138.3.546

О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Н. Є. Карловська,  
Є. В. Глазков, О. П. Хомич

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АМІНОБЕНЗЕНУ НА ПЛАТИНОВОМУ МІКРОЕЛЕКТРОДІ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЄЮ З КОНТРОЛЬОВАНИМ ЗМІННИМ СТРУМОМ

*В роботі показана перспектива використання хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом як для вивчення механізму електродних процесів у водних розчинах на платиновому мікроелектроді, так і для електроаналізу. Метод знайшов суттєве удосконалення в дослідженнях електрохіміків Китаю, які приділили належну увагу як його апаратурному оформленню, так і теорії та практичному використанню саме циклограм «швидкість зміни потенціалу – потенціал». Спеціально розглянута і мотивована необхідність застосування хемотроніки в мікроаналізі та аналізі слідів речовин в розчині з використанням цього методу.*

*Експериментальна частина роботи присвячена: одержанню циклограм електроокиснення амінобензену в кислотному хлоридному розчині на платиновому мікроелектроді; вивченню впливу кислотного фону, концентрації амінобензену на параметри циклограм; поясненню доцільності використання хлоридного фону у порівнянні з сульфатним; описанню розробленої авторами методики електроаналізу кислотних хлоридних розчинів амінобензену із застосуванням методу калібрувального графіка. Запропоновані міркування щодо механізму відповідного електродного процесу на основі зіставлення з результатами, одержаними постійнострумовою вольтамперометрією*

**Ключові слова:** хронопотенціометрія, синусоїдний струм, мікроелектрод, амінобензен.

#### Вступ

При застосуванні хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом (ХПКЗС) в електроаналізі метод функціонує як самостійний серед інших вольтамперометричних методів. При вивченні кінетики швидких електродних процесів цей метод, на нашу думку, має перспективу на теж саме. Переконати в цьому можуть, наприклад, відомі процеси катодного відновлення нітробензену в лужному середовищі, як при поляризації ртутного електрода синусоїдним струмом [1], так і при поляризації платинового електрода постійним струмом [2]. При цьому не виникало ускладнень з поясненням механізму процесу, пов'язаного з «водневою» чи «кисневою» областями потенціалів [3]. Щоб простежити, чи впливають ці області потенціалів на електродний процес анодного окиснення амінобензену на платиновому електроді та показати, що в окисненні його не бере участі електролітичний кисень, для дослідження обрали хлоридний кислотний розчин амінобензену з застосуванням методу ХПКЗС.

**Мета даної роботи:** показати, що ХПКЗС із застосуванням платиного індикаторного мікроелектрода дає можливість пояснити механізм електроокиснення амінобензену в кислотному водному розчині, зіставивши поляризаційні залежності, які нами одержані, з відомими вольтамперограмами, отриманими при лінійній розгортці потенціалу [2] та розробити відповідну методику кількісного аналізу, а також показати роль природи фону у виборі оптимальних умов поляризації електрода.

### Методика експерименту

Хронопотенціометрією з контрольованим змінним струмом проведено експериментальне дослідження та наведено міркування стосовно механізму електроокиснення амінобензену на платиновому електроді в хлоридному кислотному розчині та розроблено відповідну методику електроаналізу. Для одержання циклічних диференціальних хронопотенціограм  $dE/dt = f(E)$  в даній роботі використано апаратно-програмний комплекс [3] з удосконаленою нами електричною схемою поляризації електрода, яка відрізняється від наведеної в літературі [3–7] тим, що в ній початковий (або стартовий) потенціал поляризації електрода задається і підтримується автоматично за допомогою цифро-аналогового перетворювача (ЦАП). Програмою передбачено автоматичну фіксацію послідовних циклограм [8]. Спостереження за одержанням стабільних і відтворюваних циклограм розчину фону, за однакових умов поляризації електрода, є стандартизацією платиного мікроелектрода, що забезпечує належну точність хронопотенціометричних вимірювань. Техніка одержання інформації про електродний процес передбачає зіставлення (накладання одна на одну) циклограм для розчинів фону і речовин на цьому фоні [3]. До підвищення інформативності циклограм, на нашу думку, можна віднести і можливість достатньо точно вимірювати умовну площу між контурами циклограм для розчинів фону і досліджуваної речовини на цьому фоні. Це обумовлено тим, що, по-перше, комп'ютерний запис циклограм дає можливість, при потребі, відтворити на моніторі зображення будь-якої циклограми, одержаної заздалегідь; по-друге, програмним забезпеченням передбачено можливість експортувати збережену циклограму у вигляді масиву точок з чітко заданими координатами  $E, dE/dt (x, y)$ , які є вершинами багатокутника. Величина площі багатокутника пропорційна і адсорбційній здатності речовини на електроді, якщо контури її циклограми виходять за межі контурів циклограми фону [9, 10]. Ця здатність залежить, перш за все, від будови речовини та умов поляризації електрода. Розташування цієї площі відносно вісі потенціалів вказує на інтервал потенціалів адсорбції речовини. Умовну площу багатокутника з вершинами  $P_1(x_1, y_1), P_2(x_2, y_2), \dots, P_n(x_n, y_n)$  обраховували за формулою [11], а саме:

$$S = \left| \frac{1}{2} [(x_1 - x_2)(y_1 + y_2) + (x_2 - x_3)(y_2 + y_3) + \dots + (x_n - x_1)(y_n + y_1)] \right|$$

Умовну площу характерних як фарадеївського, так і ємнісного зубців, а не лише глибину їх або величину Q-квоцієнтів, як це прийнято [9, 10], ми використали і для кількісного електроаналізу розчину.

Зручнішою є така ситуація, коли циклограма фону набуває характерну для ХПКЗС форму овалу. Параметри циклограми залежать від величин початкового потенціалу ( $E_{\text{поч.}}$ ) поляризації електрода та амплітуди розгортки потенціалу (РП).

Робочий стан апаратно-програмного комплексу перед початком одержання циклограм досліджуваних розчинів визначали при застосуванні платиного мікроелектрода за характерною циклограмою 1 М розчину фону (HCl). Та частина

кожної циклограми, що нижче вісі потенціалів, відповідає катодному процесу, а та, що вище вісі потенціалів, відповідає анодному процесу. Процес очищення електродів здійснювався як хімічно, так і електрохімічно [3].

Користувалися в дослідженні трьохелектродною електролітичною коміркою. Розчин електроліту – протічний. Індикаторний дисковий платиновий мікроелектрод виготовили із платинової дротини діаметром  $0.1 \cdot 10^{-4}$  м. Площа мікроелектрода становила  $0.785 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>. Потенціал індикаторного електрода вимірювали відносно насиченого аргент-хлоридного електрода порівняння. Для стандартизації мікроелектрода за циклограмою розчину фону в заданому інтервалі розгортки потенціала поляризації одержували для нього відтворювану циклограму з відхиленням, за величиною  $dE/dt$ , не більше 2–3%. При комп'ютерній реєстрації циклограм довжина її відносно вісі  $dE/dt$  вимірюється автоматично. Як фон використали 1 М розчин калій хлориду, виготовлений на 1 М розчині хлоридної кислоти (рис. 3а). Концентрація фону є належною по відношенню до концентрації робочих розчинів амінобензену ( $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  М). Величину початкового потенціалу поляризації електрода (0.14 В) підібрали такою, щоб якомога менше заходить у “водневу” область потенціалів для платинового електрода [12]. Таке перекриття ускладнює стандартизацію поверхні платинового електрода через насичення його воднем.

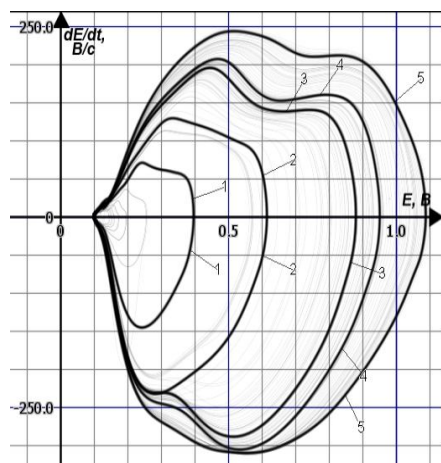
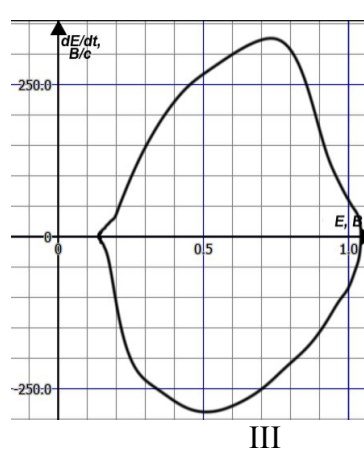
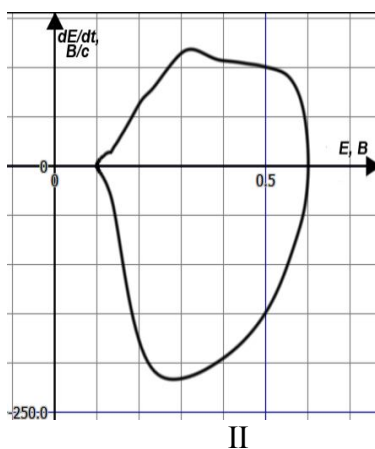
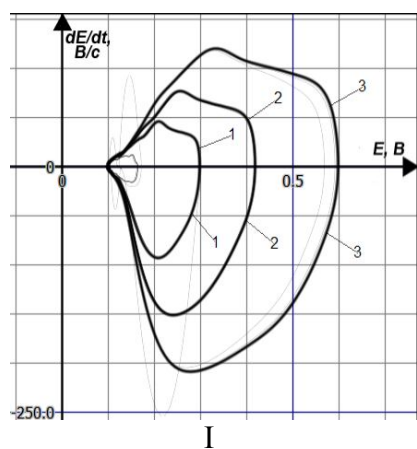


Рис. 1. Динаміка циклограм 1 М НСІ (початкова анодна поляризація;  $E_{\text{поч.}} = 0.10$  В); 1. РП = 0.30 В; 2. РП = 0.52 В; 3. РП = 0.78 В; 4. РП = 0.95 В; 5. РП = 1.08 В)

Стабільна циклограма для 1М розчину НСІ при розгортці потенціалу 0.9 В не симетрична відносно вісі потенціалів та максимальних величин  $dE/dt$  (рис. 1, 2(III)), проте має зручну, для зіставлень з циклограмами амінобензену, овальну форму. На початку поляризації електрода на анодній частині циклограми фону при потенціалах 0.40–0.50 В та 0.90–1.00 В спостерігаються характерні ознаки у вигляді гальмувань величини  $dE/dt$ , які послаблюються на стабільній циклограмі (рис.1).



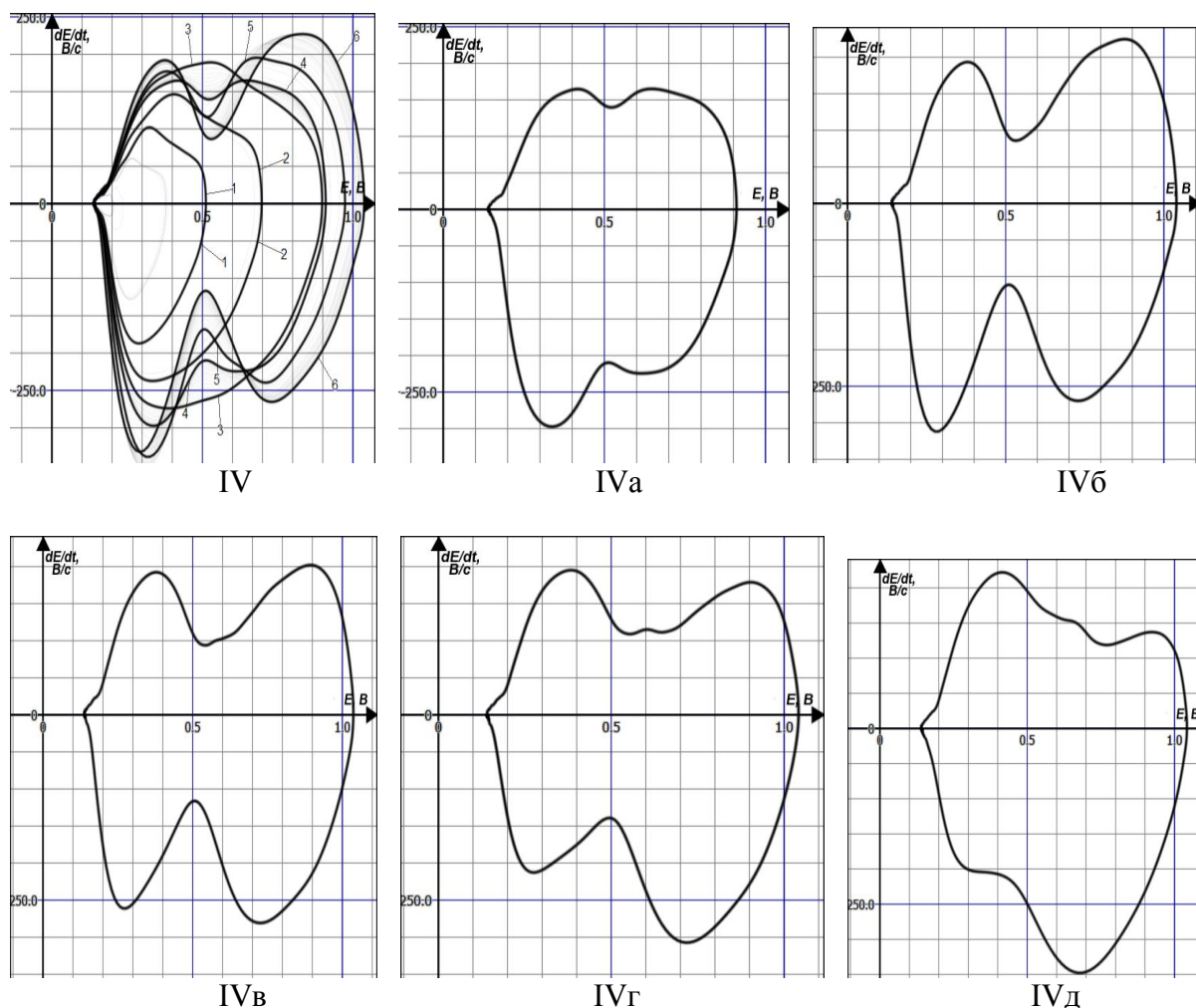


Рис. 2. Послідовно одержані циклограми  $dE/dt = f(E)$  для розчинів (платиновий мікроелектрод, фон – 1М розчин HCl, початкова анодна поляризація,  $\tau$  – тривалість поляризації електроду,  $\tau_{\text{стаб.}}$  – тривалість стабілізації параметрів циклограми):

- I. 1М HCl ( $E_{\text{поч.}} = 0,10\text{В}$ , РП(1) = 0,20В, РП(2) = 0,32В, РП(3) = 0,50В;  $\tau(1) = 0,58\text{с}$ ,  $\tau(2) = 1,55\text{с}$ ,  $\tau(3) = 2,30\text{с}$ ) – динаміка циклограм «кондиціювання»;
- II. 1М HCl ( $E_{\text{поч.}} = 0,10\text{В}$ , РП = 0,50В,  $\tau_{\text{стаб.}} = 40\text{с}$ ) – циклограма «кондиціювання»;
- III. 1М HCl ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,90В,  $\tau_{\text{стаб.}} = 90\text{с}$ );
- IV.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП(1) = 0,37В, РП(2) = 0,56В, РП(3) = 0,76В, РП(4) = 0,77В, РП(5) = 0,83В, РП(6) = 0,90В;  $\tau(1) = 0,82\text{с}$ ,  $\tau(2) = 1,18\text{с}$ ,  $\tau(3) = 1,41\text{с}$ ,  $\tau(4) = 3,28\text{с}$ ,  $\tau(5) = 4,03\text{с}$ ,  $\tau(6) = 7,03\text{с}$ ) – динаміка циклограм;
- IVа.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,87В,  $\tau = 0,82\text{с}$ );
- IVб.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,90В,  $\tau = 19\text{с}$ );
- IVв.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,90В,  $\tau = 29\text{с}$ );
- IVг.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,90В,  $\tau = 46\text{с}$ );
- IVд.  $5 \cdot 10^{-3}\text{М}$  амінобензен ( $E_{\text{поч.}} = 0,14\text{В}$ , РП = 0,90В,  $\tau_{\text{стаб.}} = 154\text{с}$ ).

На відміну від циклограми 1М розчину хлоридної кислоти, на циклограмі 0.5 М розчину сульфатної кислоти (рис. 3б) [12], в межах потенціалів 0.80–1.04 В, на анодній частині та при 0.50–0.70 В на катодній частині проявилися ефекти «кисневої» області потенціалів.

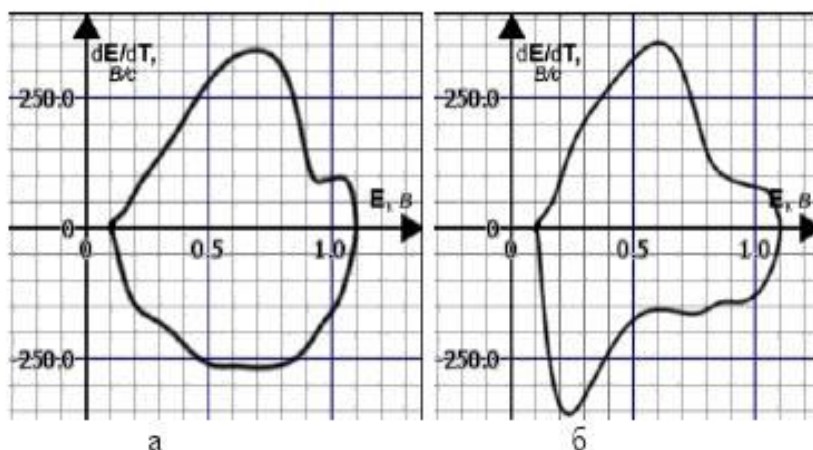
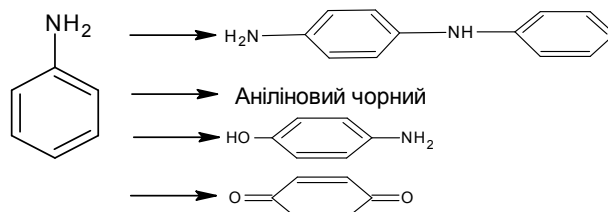


Рис. 3. Циклограми  $dE/dt = f(E)$  калій хлориду, сульфатної кислоти (початкова анодна поляризація; Епоч. = 0.1 В; РП = 1.0 В):  
а) 1.0 М КСl, рН = 0.9 б) 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, рН = 1.0

### Аналіз та обговорення результатів експерименту

Відповідно до уявлень [2], електроокиснення амінобензену є багатоступінчастим процесом, що включає ряд проміжних стадій. Окиснення ароматичних амінів у водних розчинах на обертових платиновому та вугільному анодах може бути використано для їх кількісного визначення. Вважають, що основним продуктом окиснення амінобензену є *n*-амінофенол або *N*-феніл-*n*-фенілендіамін і загальна схема окиснення амінобензену може бути така:



Продукти окиснення, які накопичуються біля поверхні електрода, прискорюють швидкість електрохімічної реакції, тобто електроокиснення амінобензену носить автокаталітичний характер.

На рис. 2 зображено ряд циклограм  $dE/dt = f(E)$ , які ми одержали при дослідженні розчину амінобензену. Критерієм достатньої очистки електрода після регенерації його поверхні було відтворення циклограми I, одержаної при поляризації електрода в “подвійношаровій” області потенціалів, і яку ми назвали “циклограма кондиціонування”. При цьому контролювали форму кривої та збіг потенціалів і значень максимумів величини  $dE/dt$  на анодній та катодній частинах циклограми. Циклограми на рисунках 6 та 7 для розчину фону і досліджуваної речовини на цьому фоні дають можливість визначити найзручніший діапазон потенціалів, як розгортку потенціала, для одержання характерних і стабільних циклограм, відповідно, для розчинів фону та амінобензену. За стабільними циклограмами фону можна простежити, зокрема, про рівень регенерації поверхні електрода від продуктів поляризації (циклограма II), так і про відтворення її величини (циклограма IV).

Враховавши, що механізм електроокиснення *N*-алкілпохідних амінобензену в кислотних сульфатних розчинах на платиновому електроді передбачає утворення на 90–100 % *n*-бензохінону [13] та те, що в цьому розчині електроокиснення води не заважає електроокисненню [2], вважаємо, що механізм анодного окиснення





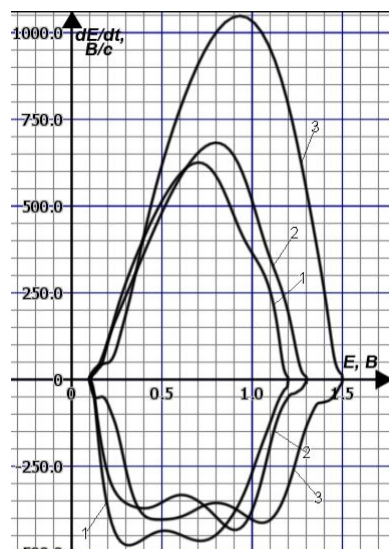


Рис. 5 Циклограми  $dE/dt = f(E)$  1 М розчину HCl (платиновий мікроелектрод, початкова АП,  $E_{\text{поч.}} = 0.1$  В, рН = 0.9): 1. РП = 1.1 В; 2. РП = 1.2 В; 3. РП = 1.4 В

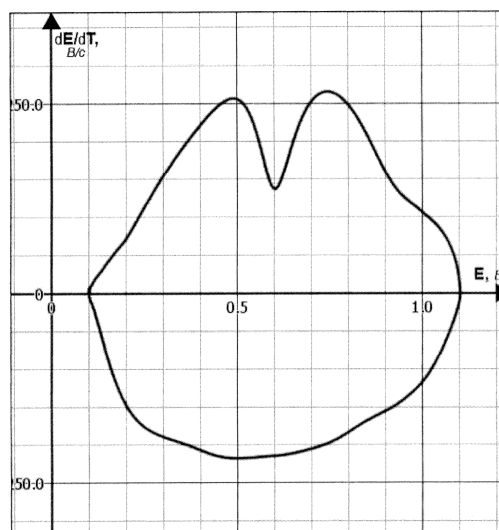


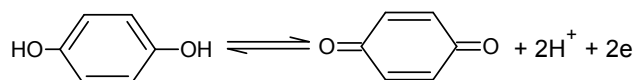
Рис. 6. Циклограма  $dE/dt = f(E)$   $1 \cdot 10^{-3}$  М *n*-бензохінону (початкова анодна поляризація;  $E_{\text{поч.}} = 0.1$  В; РП = 1.0 В, фон 1 М HCl)

При збільшенні кінцевого потенціалу поляризації електроду для 1 М розчину HCl, тобто при збільшенні РП і, відповідно, збільшенні ймовірності електроокиснення хлорид-аніонів, зменшується перенапряга катодного відновлення атомарного кисню. Добре помітним при цьому (рис. 5), у межах потенціалів 1.35–1.45 В та 0.95–1.10 В, відповідно, є неоднакове, відносно вісі потенціалів, на обох частинах циклограми 1 М розчину HCl гальмування  $dE/dT$ , що може вказувати і на можливість необоротного електродного процесу для редокс-системи  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ . Експериментальним підтвердженням цього є зіставлення параметрів циклограми для кислотних хлоридних розчинів HCl та KCl з величиною рН = 0.9 (рис. 2(III); 3а). Ця особливість проявлення «кисневої» області потенціалів на циклограмах для хлоридних розчинів виявилася сприятливою при виборі умов поляризації платинового електроду для одержання характерних циклограм амінобензену. «Киснева» область потенціалів на циклограмі  $dE/dT = f(E)$  за однакової поляризації електроду в кислих розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 3б; 4) не залежить від концентрації сульфат-іонів, величини  $E_{\text{поч.}}$  та РП. Це обумовлено тим, що для сульфатних розчинів редокс-процес протікає у системі вода – кисень, з нижчою, у порівнянні з хлорид-іонами, адсорбційною здатністю сульфат-іонів.

З досліджень методами ІВА відомо [14, 15], що застосування великих швидкостей РП зменшує вплив розчиненого кисню та інших електроактивних домішок на величину аналітичного сигналу. Тому необхідність видалення кисню з розчину залежить від досліджуваних речовин і визначається за попередніми спеціально поставленими дослідженнями. У ХПКЗС використовують ті ж способи видалення кисню з розчину, що і в класичній полярографії [16]. Вплив атомарного і молекулярного кисню на характерні зубці циклограм досліджуваної речовини залежить від її здатності окиснюватися ним на чи біля поверхні електроду.

На циклограмі для хлоридних розчинів амінобензену на початку поляризації електроду при потенціалі 0.50 В спостерігаються характерні зубці як на анодній, так і катодній частинах її, а далі зубець починає дещо зміщуватися в бік більш позитивних величин потенціалів, роздвоюватися і вже через хвилину поляризації електроду форма циклограми втрачає щойно описану особливість. Роздвоєння характерного зубця на анодній частині циклограми амінобензену (рис. 2(IV)), на нашу думку, обумовлене

можливістю, поряд з амінобенzenом, катодного відновлення і *n*-дигідроксибензену, який є продуктом електроокиснення *n*-бензохінону [2]:



На рисунку 6 наведена циклограма розчину *n*-бензохінону, яка, практично, одержана за тих же умов поляризації електрода, що й для розчину амінобензену (рис. 2(IVб)). Потенціали екстремальних точок на циклограмі для розчину амінобензену з «роздвоєним» зубцем близькі або співпадають з екстремальними точками на характерних зубцях для розчинів амінобензену (0.55 В) та розчину *n*-бензохінону (0.60 В).

Доцільним вважаємо також подавати результати експерименту так званими „параметрами циклограм”, що описують особливості форми циклограм, використавши їх умовні позначення [3]. Зокрема, глибина зубця на анодній частині циклограми, виміряна як проекція ближньої до початкового потенціалу поляризації електрода сторони зубця на вісь  $dE/dt - h_{a,б}$ . Глибину характерного зубця на циклограмі вимірювали за величиною проекції на вісь  $dE/dt$  тієї сторони зубця, яка ближча до точки початкового потенціалу поляризації електрода. Виходили з того, що ця сторона зубця в більшій мірі характеризує швидкість зміни потенціалу, яка обумовлена саме природою деполіаризатора, а не фону.

Вивченню електрохімічної поведінки амінобензену з початковою анодною, а не катодною, поляризацією електрода приділили більшу увагу, оскільки результати даного дослідження, за метою роботи, вимагають порівняння характерних ознак електролітичного процесу на циклограмах  $dE/dt=f(E)$  з характерними ознаками на циклічних анодних вольтамперограмах, одержаних постійнострумовими методами з використанням швидкої розгортки потенціалу [17, 18].

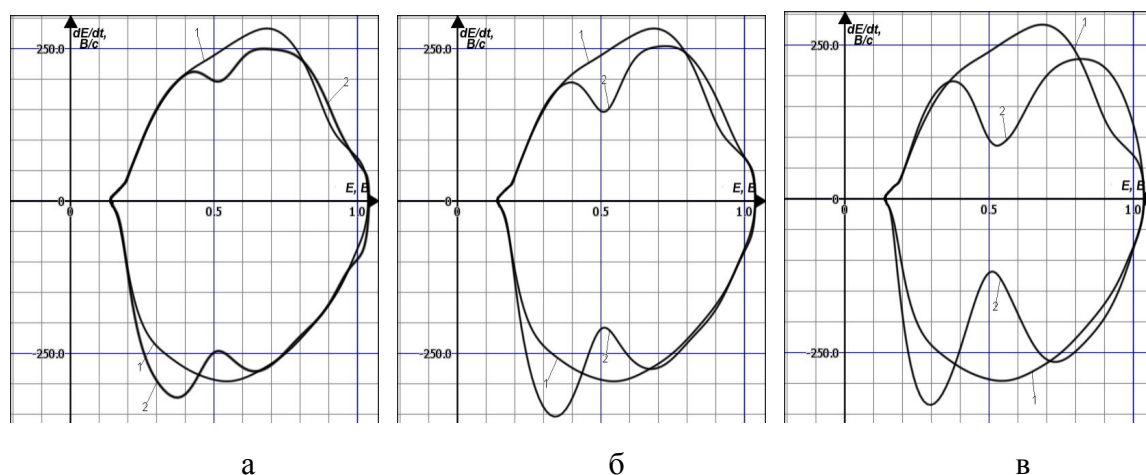


Рис. 7. Циклограми  $dE/dt=f(E)$  розчинів амінобензену (2) (фон 1 М НСl (1)), початкова анодна поляризація,  $E_{\text{поч.}} = 1.14$  В, РП = 0.90 В):

а)  $5 \cdot 10^{-5}$  М,  $\tau_{\text{пол-і}} = 5$  с; б)  $5 \cdot 10^{-4}$  М,  $\tau_{\text{пол-і}} = 5$  с; в)  $5 \cdot 10^{-3}$  М анілін,  $\tau_{\text{пол-і}} = 5$  с

**Методика кількісного аналізу розчинів амінобензену.** Вихідний  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин амінобензену готували з очищеної перегонкою речовини, розчиняючи розраховану аліквоту в 1 М розчині хлоридної кислоти, приготовленого з її концентрованого розчину марки “х.ч.”. Методом розведення вихідного розчину амінобензену одержували розчини меншої концентрації.



На рис. 7 наведені циклограми амінобензену, на яких добре помітна зміна глибини характерних зубців при збільшенні його концентрації в межах  $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  М (тривалість поляризації електрода 5 секунд). Параметри циклограм  $dE/dt=f(E)$  для кислотного хлоридного розчину амінобензену (АН), на яких концентрація його адекватно відбивається на глибині характерного зубця на анодній частині циклограми, використано для розробки методики кількісного аналізу. Для кількісного визначення амінобензену застосовано метод калібрувального графіка (рис. 8).

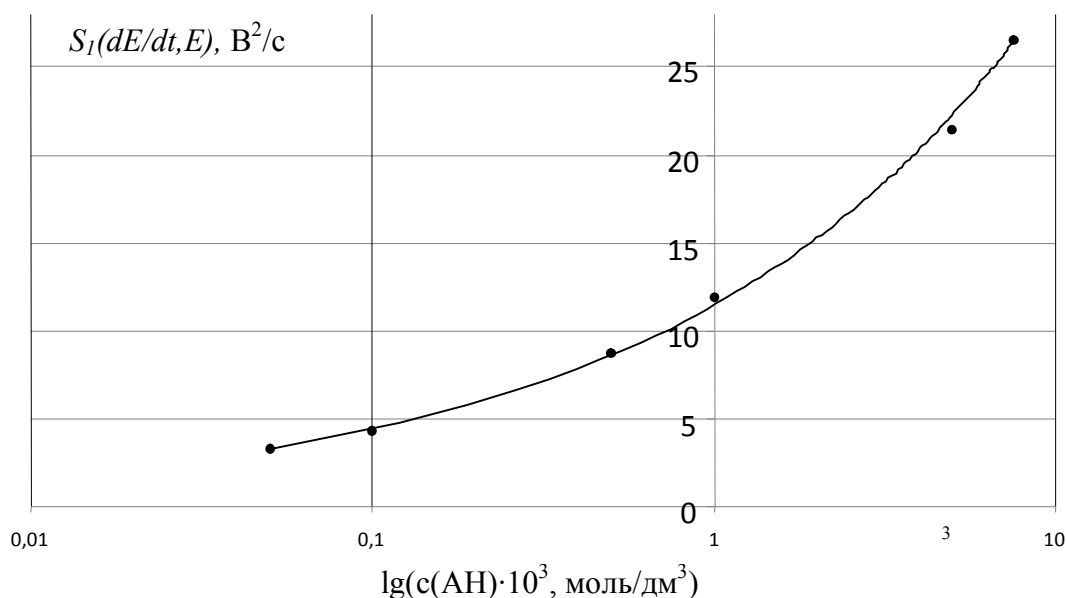


Рис. 8. Залежність умовної площі  $S_1(dE/dt, E)$  анодного зубця від логарифма концентрації амінобензену

Для кількісного аналізу за графіком (рис. 8) можна скористатися формулою

$$x = 0,414 \sqrt{\frac{y}{11,447}} .$$

## Висновки

Висока відтворюваність та інформативність циклограм при застосуванні платинового мікроелектрода у ХПКЗС обумовила можливість дослідження анодного окиснення амінобензену та успішної розробки кількісного електроаналізу його розчинів.

Запропоновано механізм електроокиснення амінобензену в розчині хлоридної кислоти, як фону, який визначається характерними зубцями (0.50 В) на циклограми.

Показано, що інформація з циклограм  $dE/dT = f(E)$  може суттєво доповнювати уявлення про механізм електродного процесу, дослідженого постійнострумовим методом.

Доцільно обирати оптимальні умови поляризації індикаторного електрода для одержання характерних циклограм за їх динамікою в перші секунди поляризації.

## Список використаної літератури

1. Kalvoda R. 60 Years of Oscillographic Polarography and Its Contribution to Electroanalytical Stripping Analysis / R. Kalvoda // *Electroanalysis*. – 2002. – Vol. 14, № 7–8. – P. 469–472.
2. Томилов А. П. Электрохимия органических соединений / А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1968. – С. 266–267, 234–236, 314–316, 35–355.

3. Біла Л. М. Дослідження електрохімічної поведінки водних розчинів органічних та біоорганічних речовин методом хронопотенціометрії з контрольованим синусоїдним струмом на платиновому мікроелектроді / Л. М. Біла, Р. Л. Галаган, Н. Е. Карловська, О. В. Білий, Є. В. Глазков, О. П. Хомич // Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки.– Черкаси, 2011. – В. 195. – С. 3–17.
4. Gao Hong. Progress in oscillographic chronopotentiometry / Hong Gao, Hongfang Zhang, Yuanzhen Zhou, Xiaohui Zheng, Jianbin Zheng // Sciece in China. Ser. B. Chemistry. – 2005. – Vol. 48, Supp. – P. 1–8.
5. Palecek E. Fifty Years of Nucleic Acid Electrochemistry / E. Palecek // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21, № 3–5. – P. 239–251.
6. Делимарский Ю. К. Поляррография на твердых электродах / Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец. – К.: Техника, 1970. – С. 3–5, 72–73, 122–151.
7. Білий О. В. Про застосування осцилографічної поляррографії на твердих електродах у фармацевтичному аналізі / О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Л. М. Біла, Т. В. Гуржій // Фарм. журн. – 1981, № 6. – С. 45–49.
8. Хомич О. П. Удосконалення хронопотенціометрії з контрольованим змінним струмом / О. П. Хомич, О. В. Білий, Р. Л. Галаган, Л. М. Біла, В. М. Бочарнікова, Н. Є. Карловська, Т. І. Нелень, Є. В. Глазков // Збірник наукових праць. Дванадцята наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2009”. – Львів, 2009. – С. 52–56.
9. Heyrovsky J. Oszillographische Polarography Mit Wechselstrom / J. Heyrovsky, R. Kalvoda. – Berlin, 1960. – 195 p.
10. Kalvoda R. Techika Oscilografickych mereni. SNTL / R. Kalvoda. – Praga, 1965. – 151 p.
11. Бронштейн И. Н. Справочник по математике / И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев. – М.: Наука. – 1964. – С. 201.
12. Органическая электрохимия / Под ред. Петросяна В. А., Феоктистова Л. Г. – М.: Химия, 1988. – Т. 1. – С. 76.
13. Lund N. Organic electrochemistry / N. Lund, O. Hammerich. – New York: Basel, 2001.– P. 471–499, 1147–1163.
14. Данилов А. И. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине. Раствор 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / А. И. Данилов, Е. Б. Молодкина, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 667–679.
15. Савинова Д. В. Поверхностный и подповерхностный кислород на платине в растворе хлорной кислоты / Д. В. Савинова, Е. Б. Молодкина, А. М. Данилов, Ю. М. Полукаров // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 7. – С. 779–783.
16. Файт Л. Идентификация лекарственных веществ и ядов / Л. Файт, Г. Душински. – М.: Медицина, 1979. – 290 с.
17. Томилов А. П. Электрохимический синтез органических веществ / А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов. – Л.: Химия, 1976. – С. 320–322.
18. Килимник А. Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Э. Дегтярева. – Тамбов: изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.

Одержано редакцією 26.12.2012

Прийнято до публікації 09.01.2013

**Аннотация. Белый О. В., Галаган Р. Л., Карловская Н. Е., Глазков Е. В., Хомич А. П.** Исследование электроокисления анилина на платиновом микроэлектроде хронопотенциометрией с контролируемым переменным током. В работе показана перспектива использования хронопотенциометрии с контролируемым переменным током как для изучения механизма электродных процессов в водных растворах на платиновом микроэлектроде, так и для электроанализа. Метод нашел существенное усовершенствование в исследованиях электрохимиков Китая, которые уделили должное внимание как его аппаратному оформлению, так и теории, практическому использованию именно циклограмм «скорость изменения потенциала – потенциал». Специально рассмотрена и мотивирована необходимость применения хемотроники в микроанализе и анализе следов вещества в растворе с использованием этого метода.

Экспериментальная часть работы посвящена: получению циклограмм электроокисления анилина в кислотном хлоридном растворе на платиновом микроэлектроде; изучению влияния кислотного фона, концентрации анилина на

*параметры циклограмм; объяснению целесообразности использования хлоридного фона по сравнению с сульфатным; описанию разработанной авторами методики электроанализа кислотных хлоридных растворов анилина с применением метода калибровочного графика. Предлагаются размышления, касающиеся механизма соответствующего электродного процесса, на основе сопоставления с результатами, полученными постоянной токовой вольтамперометрией.*

**Ключевые слова:** *хронопотенциометрия, синусоидный ток, микроэлектрод, анилин.*

**Summary.** *Bely O. V., Galagan R. L., Karlovskaya N. E., Glazkov E. V., Khomich A. P. Alternating Current Chronopotentiometric Study of Aniline Electrooxidation on the Platinum Microelectrode. The perspective of alternating current chronopotentiometry for both studying the mechanism of the electrode processes in aqueous solutions on the platinum microelectrode and for electroanalysis is shown in this paper. The method has been significantly improved in studies of the Chinese electrochemists who paid tribute exactly to the hardware design, theory and practical use of the cyclograms "potential change rate – potential". The need of chemtronics usage in microanalysis and traces-scale analysis in solution with this method is motivated and considered in details.*

*Experimental part is dedicated to the following: obtaining the cyclograms of aniline electrooxidation in chloride-acid solution on the platinum microelectrode; studying the influence of the acid background and aniline concentration on the cyclograms parameters; explanation of expediency of the chloride background usage comparing to the sulfate one; description of the authors-developed methodology of chloride-acid aniline solutions electroanalysis by using the calibration curve method. The considerations concerning the mechanism of the corresponding electrode process is proposed on the basis of comparison the results of constant current voltammetry.*

**Keywords:** *chronopotentiometry, sinusoidal current, microelectrode, anilin.*