



**Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Факультет фундаментальной физико-
химической инженерии**



**ИПХФ РАН
Комплекс лабораторий Ионики твёрдого тела**

**Курсовая работа
Определение диоксида серы в вине**

Выполнила
студентка 2 курса 202 группы
Клейникова Софья Алексеевна

Подпись _____

Научный руководитель

д.х.н., в.н.с

Золотухина Екатерина Викторовна

Подпись _____

Москва
2016 г.

Оглавление

I. Введение. Обзор литературы.	3
1. Титриметрический метод.	3
2. Спектрофотометрический метод.	4
3. Капиллярный электрофорез.	4
4. Электрохимические методы.	5
4.1. Потенциометрические методы.	5
4.2. Амперометрические и вольтамперометрические методы.	6
4.2.1. Биосенсоры.	7
4.2.2. Модификация электродов комплексами металлов.	8
II. Экспериментальные методы, методики и образцы для исследований.	11
1. Титриметрическое определение SO_2 в вине и водных растворах сульфита натрия.	11
2. Синтез модифицированных электродов.	12
3. Вольтамперометрическое определение диоксида серы.	14
III. Результаты и их обсуждение.	16
1. Выбор фонового раствора.	16
2. Выбор методики получения модифицированных электродов.	19
3. Построение градуировочного графика.	23
4. Анализ образца вина.	26
4.1. Титриметрический метод определения диоксида серы.	26
4.2. Вольтамперометрический метод определения диоксида серы.	27
Выводы	28
Список литературы	29

I. Введение. Обзор литературы.

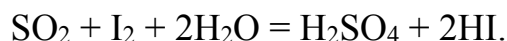
Сульфиты в различных формах (диоксид серы, метасульфит, бисульфит и сульфит) широко использовались в течение многих столетий в качестве консервантов для продуктов питания и напитков. Уровень сульфита в еде стал предметом законодательства, так как было обнаружено, что определенный уровень концентрации вызывает астматические приступы и аллергические реакции у некоторых людей.

Для обеспечения контроля качества выпускаемой продукции, требуется чувствительный и селективный метод для определения сульфита. Для этого используются различные аналитические методы, в том числе титриметрия, ВЭЖХ, потенциометрия, амперометрия, вольтамперометрия, спектрофотометрия, хемилюминесценция, флуориметрия и оптические датчики [1].

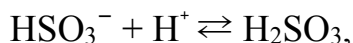
Рассмотрим существующие и разрабатываемые методы подробнее.

1. Титриметрический метод.

Титриметрический метод является стандартным в определении диоксида серы и описан в нормах ГОСТ. Метод основан на окислении сернистой кислоты йодом в серную кислоту в кислой среде в присутствии крахмала:



Основываясь на том, что диоксид серы присутствует в продукте в свободной и связанной формах H_2SO_3 и HSO_3^- соответственно, равновесие которых является функцией pH и температуры [2]:



связанную форму предварительно разрушают под действием щелочи, а затем, подкисленная серной кислотой, она переводится в свободное состояние [2]. Подробнее методика йодометрического титрования по ГОСТ описана в экспериментальной части.

Метод обладает достаточной точностью, не требует дорогостоящего оборудования. Тем не менее, этот метод непригоден для измерения низких

концентраций, не селективный, требует пробоподготовки, не является удобным и экспрессным. Велики затраты реагентов, необходимых для титрования, и кроме того, для анализа требуется большой объём пробы.

Именно поэтому в настоящее время активно ведутся разработки нового, более удобного и экспрессного метода.

2. Спектрофотометрический метод.

Спектрофотометрический метод включает реакцию с селективным органическим реагентом в ацетатном буфере (рН 3) с образованием высокостабильного сульфитного комплекса. При отсутствии сульфита, реагент отображает три максимума поглощения при 349, 409 и 525 нм. Добавление сульфита связано с развитием новой полосы поглощения при 313 нм, с увеличением интенсивности поглощения при 425 нм и уменьшением оптической плотности полос при 349 и 525 нм. Изменения поглощения на 313, 349, 425 и 525 нм линейно зависят от концентрации сульфита в диапазоне 0,05-25 г/мл с пределом обнаружения 0,01-0,2 г/мл. Незначительные помехи вызваны наиболее распространенными ионами. Метод пригоден для оценки количества сульфита в комплексных матрицах без предварительной обработки. Он имеет ряд преимуществ: высокая селективность, хорошая чувствительность, быстрая реакция, высокая стабильность измерений оптической плотности при четырех различных длинах волн. Метод показал хорошую сходимость со стандартным при определении содержания сульфитов в некоторых напитках, таким как пиво, белый уксус, солодовые напитки, образцы сока яблок и винограда [1].

3. Капиллярный электрофорез.

Был разработан новый капиллярный электрофоретический метод для простого и селективного определения сульфита. Предложенный метод основан на внутрикапиллярной дериватизации сульфита с йодом, используя прямое УФ-обнаружение образовавшегося йодида на 214 нм. Оптимальные условия для реакции разделения и дериватизации были установлены посредством варьирования концентрации йода, рН электролита и приложенного напряжения. Анализ не требует предварительной обработки

образцов, кроме разбавления. Предложенный метод капиллярного электрофореза может послужить хорошей альтернативой йодометрическим и колориметрическим процедурам для определения сульфита в образцах, содержащих мешающие вещества [3].

4. Электрохимические методы.

Особый интерес в определении диоксида серы уделяется электрохимическим методам. Окисление сульфита легко детектируется электрохимически и изучено с использованием разных электродов, в том числе платины, золота, различных форм углерода и оксидов металлов и даёт простор для его изучения самыми разнообразными электрохимическими методами.

4.1. Потенциометрические методы.

Ион-селективных электроды широко используются в пищевой промышленности для контроля ряда анионов и катионов. Тем не менее, нет никаких коммерческих сульфитных вариантов. Развитие технологии было ограничено в значительной степени отсутствием подходящих ионофоров, которые являются достаточно селективными для сульфит-анионв. В принципе, эта методика должна обеспечить прекрасную основу для мониторинга сульфитов пассивными датчиками, освобождая измерения от влияния аскорбата и полифенолов. Помехи от других анионов являются основной проблемой (в частности, перхлорат и салицилаты). Мембраны на основе каликсаренов и различных ртутных комплексов были основными целями в последние годы.

Окислительно-восстановительные индикаторы использовались в качестве альтернативы более классическому титрованию Монье-Уильямса с окислением сульфита йодом, обеспечивающим потенциометрический отклик. Основная трудность заключается в восстановительных свойствах аскорбата, который, как и сульфит, восстанавливает йод. Если газовая дистилляция не используется для разделения этих двух компонентов, вмешательство неизбежно.

Более свежий подход включает использование хиноидных индикаторов, чьи окислительно-восстановительные свойства в значительной степени зависят от структуры заместителей и, таким образом, могут быть настроены, чтобы реагировать избирательно с сульфитом, несмотря на присутствие аскорбата. Изменение потенциала связывается с изменением относительных соотношений окисленной и восстановленной форм указанного вида. Чем больше концентрация сульфита, тем больше концентрация восстановленной формы и, следовательно, тем больше изменение потенциала.

Нафтохиноновые индикаторы мало реагируют на присутствие аскорбата, в то же время сохраняя чувствительность к сульфиту. Единственным недостатком является то, что система реагирует на восстановление тиолов. Тем не менее, это будет зависеть от природы пробы. Ключевым преимуществом является то, что система может быть легко адаптирована к трафаретной печати или технологии недорогих композитных материалов электродов [4].

4.2. Амперометрические и вольтамперометрические методы.

Хорошо определённый и количественный окислительный процесс обеспечивает инструментально простой маршрут, через который амперометрические детекторы могут быть сконструированы для определения этого аниона. Пределы обнаружения достижимые на немодифицированных электродах, независимо от материала, как правило, в диапазоне низких микромолярных концентраций, что обычно достаточно для мониторинга сульфитов.

Одной из проблем, связанных с такими процессами является «обрастание» электрода потенциалом, что приводит к потере чувствительности и воспроизводимости метода. Это может быть следствием адсорбции на электрод компонентов образца или продуктов процесса окисления [4].

Также возникают проблемы селективности при попытке определить количество сульфита непосредственно в более сложных средах. Сигнал

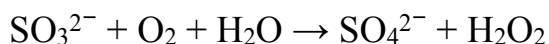
окисления может столкнуться со значительными помехами, в частности, амперометрических системах, где окисление других компонентов будет искусственно увеличивать ток, который может быть приписан исключительно сульфиту.

Вино обеспечивает дополнительную сложность за счет присутствия высоких концентраций полифенолов. Они также могут подвергаться окислению при потенциалах окисления сульфита. Эти процессы неизбежно создают определенную степень неопределенности в приписывании пика сульфиту или попытке измерить его величину. Присутствие фенольных соединений является неотъемлемой частью вина, независимо от его происхождения, и они обеспечивают высокое мешающее влияние [4].

Поэтому предпринимаются попытки противостоять отсутствию селективности, полученной на голых электродах, существует ряд других, более сложных маршрутов, которые включают либо предварительную обработку (главным образом модели газовой диффузии), либо модификацию электрода за счет включения катализаторов (химических или биологических). Основной целью модификации электрода является снижение потенциала, необходимого для инициирования окисления сульфита, что сводит к минимуму возможность нежелательных электродных процессов, которые вносят свой вклад в аналитический сигнал. Модификация, как правило, включает в себя использование комплексов металлов или биологических агентов [4].

4.2.1. Биосенсоры.

В данном методе в качестве сенсора может быть использована гомогената ткани растений, содержащая фермент сульфит-оксидазу. Гомогената ткани сшивается с помощью желатина с использованием глутарового альдегида и фиксируется на предварительно подготовленную мембрану из тефлона. Сульфит ферментативно превращают в сульфат в присутствии растворенного кислорода, который контролируют амперометрически:



Определение сульфита проводили с помощью стандартных кривых, которые были получены путём измерения потребляемого уровня кислорода, связанного с сульфитной концентрацией [5]. Биосенсор легко получают из недорогих и коммерчески доступных материалов с помощью общего метода. Общее время измерения составляло около 10 мин для данного способа. Были также исследованы сенсоры на основе чистой сульфит-оксидазы [6]. Тем не менее, с использованием чистого фермента в биосенсорах связан недостаток стоимости биосенсора. Кроме того, процедура иммобилизации сложнее. Следовательно, простота иммобилизации биоактивного материала демонстрирует значительное экономическое преимущество из-за низкой стоимости, что желательно в обычном анализе. В этом отношении описанная система - простой и недорогой способ мониторинга сульфита в пищевых продуктах.

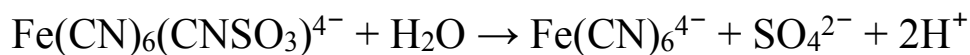
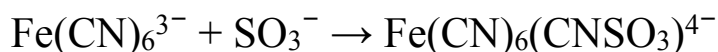
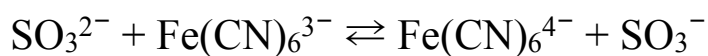
4.2.2. Модификация электродов комплексами металлов.

Комплексы могут значительно улучшить токовый отклик сульфита, и часто удаётся изменить потенциал окисления сульфита до менее положительного таким образом, что окисления полифенолов можно избежать [4].

Одна из самых важных групп неорганических соединений, используемых для модификации электродов - цианоферраты переходных металлов [7]. Электрохимическое образование плёнок гексацианоферрата (II) железа на стеклоуглеродном электроде были успешно получены с использованием водного раствора хлорида 12 катионов с различными концентрациями с помощью последовательной циклической вольтамперометрии. Электрохимическая реакция зависит от водного раствора электролита и от условий синтеза [8].

Берлинская лазурь, представляющая собой гексацианоферрат (II) железа(III), при нанесении на электрод является электроактивной за счет редокс-переходов в окисленное (берлинское зелёное) и восстановленное

(берлинское белое) состояния [9]. В окисленном состоянии она может выполнять роль электрокатализатора в реакции окисления сульфит-аниона [10, 11]:



Таким образом, электрода модифицированные плёнкой берлинской лазури могут быть использованы в качестве сенсора на сульфит-анион для определения его количества в напитках, в том числе в вине [11].

Однако, существенным недостатком сенсоров на основе берлинской лазури оказывается относительно не высокая операционная стабильность, так как продукты электрохимических реакций способствуют разрушению плёнки. Основными подходами к увеличению стабильности берлинской лазури являются: покрытие электрокатализатора мембраной Nafion, электроосаждение непроводящих полимеров на поверхности берлинской лазури и её включение в зольгель или проводящие полимерные матрицы [9].

Были установлены оптимальные условия химического синтеза композитных материалов берлинская лазурь–полипиррол для получения сенсоров с высокой стабильностью. Было выявлено, что наилучшие результаты показывает осаждение плёнки из фоновых растворов нитрата калия и азотной кислоты [9]. По данной методике были получены плёнки, используемые в работе.

На основании проведенного обзора литературы, можно заключить, что амперометрическое определение сульфитов является одним из

наиболее перспективных и экспрессных методов анализа. При этом наиболее удобными для применения выглядят модифицированные электроды. Из них самыми экономичными являются пленки из неорганических соединений типа берлинской лазури, единственный недостаток которых низкая стабильность.

Таким образом, **целью данной работы** было получить композитные плёнки на основе берлинской лазури, стабилизированной проводящим полимером - полипирролом, и изучить их электрокаталитическую активность в отношении сульфитов в модельных растворах и вине.

На основании поставленной цели можно выделить ряд **задач**:

1. Получить композитные пленки берлинская лазурь - полипиррол редокс-синтезом (как наиболее простым и удобным способом модификации) на поверхности различных электродов: Pt, оптически-прозрачный электрод с напылённым слоем смешанного оксида олова и индия (ITO) и на трафаретном (screen-printed) электроде.

2. Сравнить стабильность пленок берлинская лазурь полипиррол в модельных сульфитных растворах в зависимости от условий синтеза (соотношение компонентов в растворе синтеза), типа электродной подложки.

3. Получить калибровочные зависимости полученных электродов в сульфитных растворах.

4. Определить содержание диоксида серы в вине стандартным способом титриметрии с йодом (ГОСТ) и амперометрическим методом с помощью разработанных сенсоров.

II. Экспериментальные методы, методики и образцы для исследований.

1. Титриметрическое определение SO_2 в вине и водных растворах сульфита натрия.

Реагенты:

серная кислота ($c = 180$ г/л); гидроксид натрия ($c = 4$ моль/л); трилон Б раствор ($c = 30$ г/л); раствор крахмала по ГОСТ; раствор йода ($c(1/2 \text{I}_2) = 0,02$ моль/л), приготовленный из фиксанала ($c(1/2 \text{I}_2) = 0,02$ моль/л); вода дистиллированная; формалин технический ($c = 10$ г/л) [1]; вино белое сухое Anjou Blanc в качестве анализируемого объекта.

Проведение определения [2]:

1) Определение свободного диоксида серы.

Из открытой бутылки незамедлительно отмерили пипеткой в две конические колбы (емкостью 500 мл) по 50 мл анализируемого продукта, добавили 3 мл серной кислоты, по 1 мл растворов трилона Б и крахмала, 100 мл дистиллированной воды и сразу же оттитровали раствором йода (V_1) до появления сине-фиолетовой окраски, не исчезающей 15 с.

2) Определение связанного диоксида серы.

Сразу после титрования свободного диоксида серы в колбу добавили 8 мл раствора гидроксида натрия, закрыли пробкой, перемешали и оставили на 5 мин. После этого прибавили 10 мл раствора серной кислоты и незамедлительно оттитровали раствором йода (V_2) до появления сине-фиолетовой окраски, не исчезающей 15 с. Прибавили 20 мл раствора гидроксида натрия, перемешали, закрыли пробкой, оставили на 5 мин. Затем добавили 200 мл дистиллированной воды температурой не выше 8°C , тщательно перемешали, внесли 30 мл раствора серной кислоты и сразу же оттитровали раствором йода (V_3).

3) Внесение поправки на химические вещества, окисляемые йодом.

Для более точного определения свободный диоксид серы связывают

формалином. Для этого пипеткой отмерили 50 мл продукта в коническую колбу, добавили 5 мл раствора формалина, закрыли колбу и оставили на 30 мин. Дальнейшее определение провели согласно пункту 2. Объём йода, затраченный на титрование - V_4 .

4) Определение сульфита в водных растворах.

Для подтверждения истинности результатов титриметрического метода было проведено йодометрическое титрование искусственно приготовленного водного раствора сульфита натрия с известной концентрацией.

2. Синтез модифицированных электродов.

Реагенты и материалы:

Стёкла размером 8 мм × 20 мм × 1 мм, на одну сторону которых нанесён оксид индия и олова (ITO); Трафаретные (Screen-Printed) электроды (SPE); платиновый электрод; гексацианоферрат калия; нитрат железа (девятиводный кристаллогидрат); фоновый раствор BG1, содержащий нитрат калия ($c = 0,1$ М) и азотную кислоту ($c = 0,1$ М); пиррол.

Синтез (на ITO):

1) Подготовка стёкол.

Стёкла, используемые в качестве электродов, были перед синтезом тщательно подготовлены следующим образом: пластину пинцетом опускали в 3 М гидроксид натрия на 10 с, затем споласкивали в дистиллированной воде, после этого их погружали в концентрированную серную кислоту на 30 с, затем снова в воду, и повторяли эти действия 5 раз. Очищенные стёкла опускали в этиловый спирт и оставляли в ультразвуковой ванне на 15 мин, после этого высушивали в сушильном шкафу при 80°C. После этого они были готовы к использованию в синтезе.

2) Приготовление исходного раствора для синтеза.

Раствор готовили в мерных колбах из тёмного стекла, для того, чтобы

реакция не началась раньше времени под действием света. Делали необходимые навески для получения концентрации 0,1 мМ для гексацианоферрата калия и 0,1 мМ нитрата железа, твёрдые соли разбавляли фоновым раствором BG1, представляющим собой 0,1М HNO_3 + 0,1М KNO_3 .

3) Непосредственно синтез.

Раствор приготовленный в пункте 2 разделили на части по 50 мл. В каждую из этих частей опустили закреплённое стекло и добавили пиррол, в зависимости от желаемого мольного соотношения реагирующих компонентов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$: для 1:1:5 соответственно $V(\text{Py}) = 1,73$ мкл, для 1:1:10 $V(\text{Py}) = 3,46$ мкл. После этого оставили смеси на 14-18 часов в тёмном месте. На стёклах появилась синяя плёнка берлинской лазури ($S \approx 49 \text{ мм}^2$), закреплённая полипирролом. Для того чтобы использовать стекло в качестве электрода, необходимо аккуратно стереть плёнку с непроводящей стороны и торцов.

Синтез (на SPE):

1) Подготовка электрода.

Трёхэлектродную электрохимическую ячейку заполняли фоновым раствором BG1 ($V = 15$ мл), проводили дегазацию, затем, используя в качестве рабочего электрода SPE, снимали циклические вольтамперограммы в пределах от -500 мВ до 900 мВ для очистки электрода (10 циклов).

2) Пункты 2 и 3 аналогичны синтезу на ИТО.

Синтез (на Pt):

1) Подготовка электрода.

Платиновый электрод был очищен с помощью алмазной суспензии, затем оставлен в ультразвуковой ванне на 5 мин.

2) Пункты 2 и 3 аналогичны синтезу на ИТО.

3. Вольтамперометрическое определение диоксида серы.

Реагенты, материалы, оборудование:

Сульфит натрия (безводный); фоновый раствор BG2, содержащий дигидрофосфат калия ($c = 0,05 \text{ M}$, $\text{pH} \approx 6$); фоновый раствор BG1, содержащий нитрат калия ($c = 0,1 \text{ M}$) и азотную кислоту ($c = 0,1 \text{ M}$); модифицированные электроды, синтезированные в пункте 2.2. двух типов (1:1:5) и (1:1:10); потенциостат Elins.

Проведение определения:

1) Выбор фонового раствора.

Трёхэлектродную электрохимическую ячейку (рис.1) заполняли фоновым раствором BG1 ($V = 15 \text{ мл}$), проводили дегазацию на линии Шленка, затем, используя в качестве рабочего электрода стекло ИТО с берлинской лазурью и полипирролом (1:1:5), снимали циклические вольтамперограммы в катодной и анодной областях (в пределах от -200 мВ до 1200 мВ). То же самое было проделано с фоновым раствором BG2 и затем с образцом плёнки 1:1:10.



Рис.1. Трёхэлектродная электрохимическая ячейка, заполненная фоновым раствором BG1 с ИТО-электродом, модифицированным плёнкой берлинская лазурь - полипиррол (1:1:5), в качестве рабочего электрода.

2) Выбор методики получения плёнок.

Трёхэлектродную электрохимическую ячейку заполняли фоновым

раствором BG2 ($V = 15$ мл), проводили дегазацию на линии Шленка, затем, используя в качестве рабочего электрода стекло ИТО с берлинской лазурью и полипирролом (1:1:5), постепенно добавляя в ячейку небольшие количества сульфита натрия, снимали циклические вольтамперограммы в анодной области (в пределах от 490 мВ до 1200 мВ) и токовый отклик системы при постоянном потенциале $E = 980$ мВ (потенциостатический режим). То же самое было проделано для образца 1:1:10.

3) Построение градуировочного графика.

Трёхэлектродную электрохимическую ячейку заполняли фоновым раствором BG2 ($V = 15$ мл), проводили дегазацию, затем, используя в качестве рабочего электрода стекло ИТО с берлинской лазурью и полипирролом (1:1:5), постепенно добавляя в ячейку, небольшие количества сульфита натрия, снимали циклические вольтамперограммы в анодной области (в пределах от 490 мВ до 1200 мВ) и токовый отклик системы при постоянном потенциале $E = 1120$ мВ (потенциостатический режим). То же самое было проделано для электрода SPE ($E = 1000$ мВ). Затем были построены градуировочные зависимости стационарного тока (в одно и то же время) от концентрации сульфита натрия в растворе.

4) Анализ образца вина.

Трёхэлектродную электрохимическую ячейку заполняли фоновым раствором BG2 ($V = 14$ мл), проводили дегазацию на линии Шленка, затем добавляли 1 мл анализируемого вина и используя в качестве рабочего электрода стекло ИТО с берлинской лазурью и полипирролом (1:1:5), снимали циклические вольтамперограммы в анодной области (в пределах от 490 мВ до 1200 мВ) и токовый отклик системы при постоянном потенциале $E = 1120$ мВ, (потенциостатический режим). То же было проделано для электрода SPE ($E = 1000$ мВ), и рассчитана массовая концентрация общего диоксида серы в вине.

III. Результаты и их обсуждение.

1. Выбор фонового раствора.

Полученные пленки 1:1:5 и 1:1:10 имеют схожую морфологию, судя по данным СЭМ (рис.2). Плёнки на поверхности электрода плотные, не содержат разрывов и трещин. Просматриваются кристаллические фрагменты, соответствующие берлинской лазури.

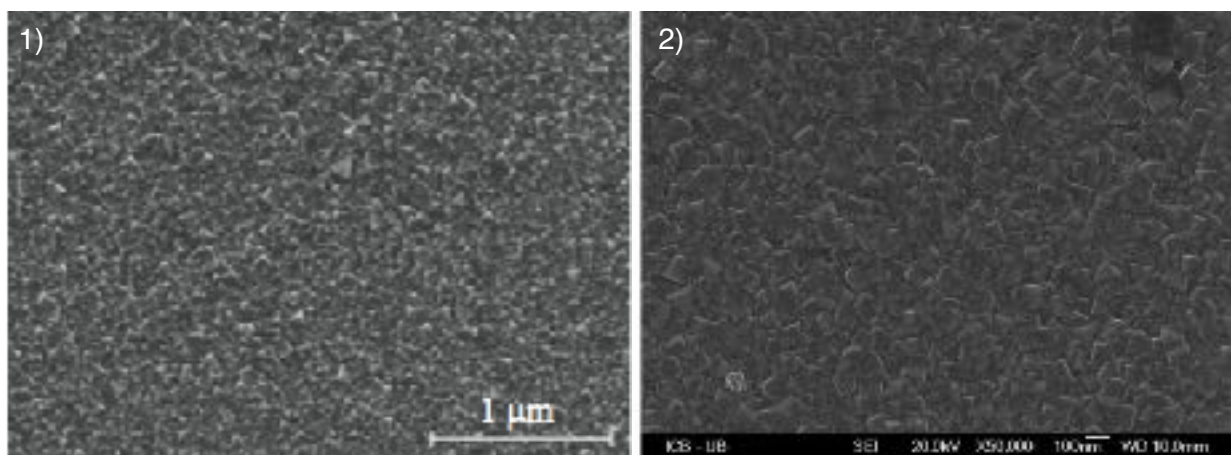


Рис.2. СЭМ композитных плёнок берлинская лазурь - полипиррол 1:1:10 (1) и 1:1:5 (2) на ИТО-электроде, полученных из нитратного фонового раствора BG1.

Были сняты циклические вольтамперограммы образцов 1:1:5 и 1:1:10 в фоновых растворах BG1 и BG2. Сначала сравнили стабильность плёнок и выбрали подходящий фон. Для всех трёх изученных электродов (платина, ИТО, SPE) потенциодинамические испытания показали схожую картину.

Видно (рис.3), что для образца 1:1:5 нитратный фон BG1 пригоден при работе в катодной области: в этом случае в системе протекают заметные фарадеевские токи амплитудой около 1500 мкА, разница потенциалов пиков 160 мВ, что нормально для твёрдых проводящих плёнок на таких электродах [9], процесс обратим. Но при высоких положительных потенциалах с плёнкой происходят необратимые изменения, следовательно, фон BG1 не пригоден для использования в данных условиях. В фосфатном фоне BG2, напротив, плёнка показывает примерно одинаковую стабильность в области потенциалов от -200 мВ до 1200 мВ, следовательно этот фон можно использовать при работе как в катодной, так и в катодной областях.

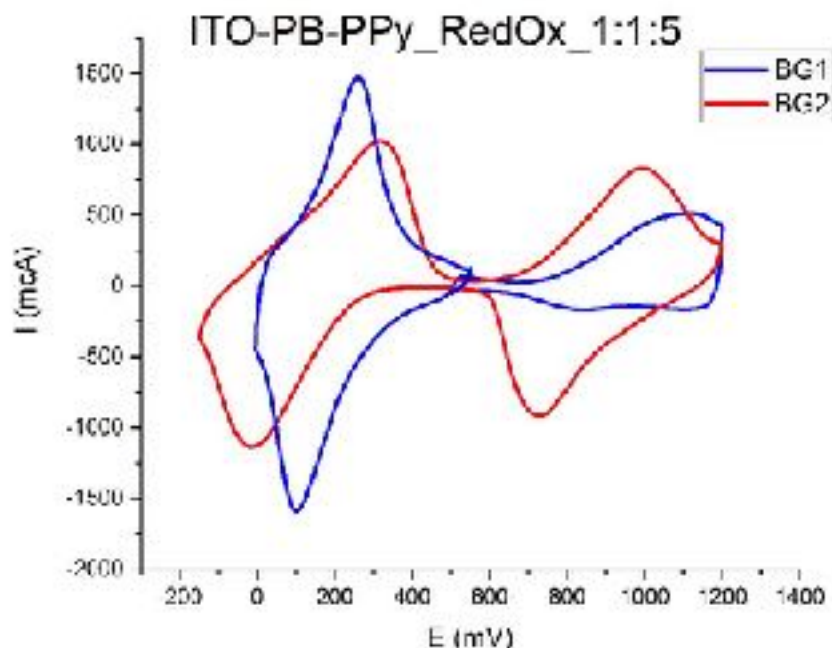


Рис.3. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинской лазури и полипиррола 1:1:5 в пределах от -200 мВ до 1200 мВ в фоновых растворах BG1 и BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

Рассмотрим поведение образца 1:1:10 в фоновых растворах BG1 и BG2. Заметно (рис.4), что поведение образцов 1:1:10 и 1:1:5 в нитратном фоновом растворе BG1 аналогичны: катодной области отвечает обратимый процесс и заметные фарадеевские токи, анодная область, напротив, характеризуется некоторыми необратимыми процессами, связанными с потерей берлинской лазури из плёнки. Видно также (рис.5), что в фосфатном фоновом растворе BG2 плёнка 1:1:10 стабильна в данном диапазоне потенциалов, наблюдаемые токи заметно ниже по сравнению с BG1, однако анодные токи больше катодных, что, вероятно, объясняется природой анионов раствора, являющихся противозарядами для положительно заряженной в анодной области потенциалов матрицы полипиррола.

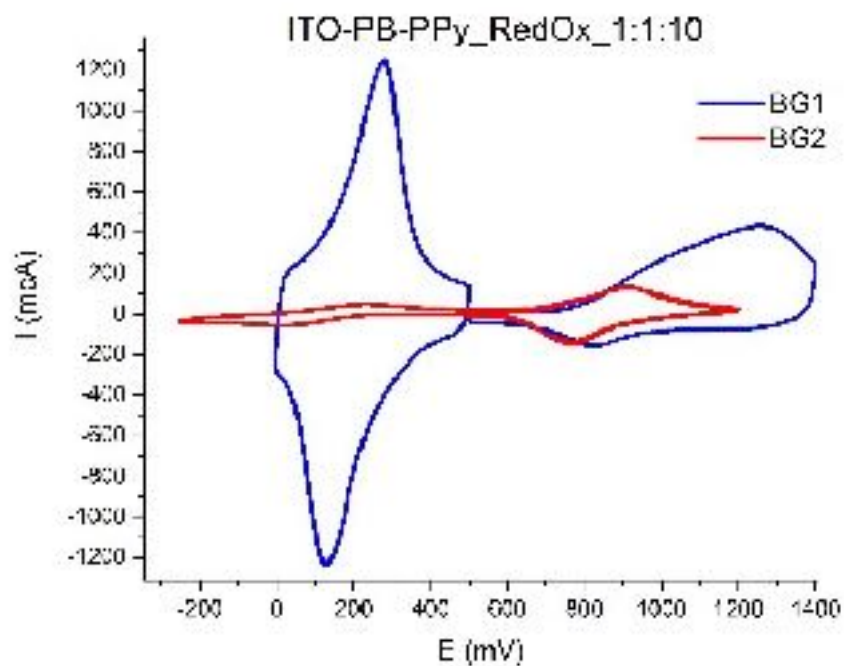


Рис.4. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинской лазури и полипиррола 1:1:10 в пределах от -200 мВ до 1400 мВ в фоновых растворах BG1 и BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

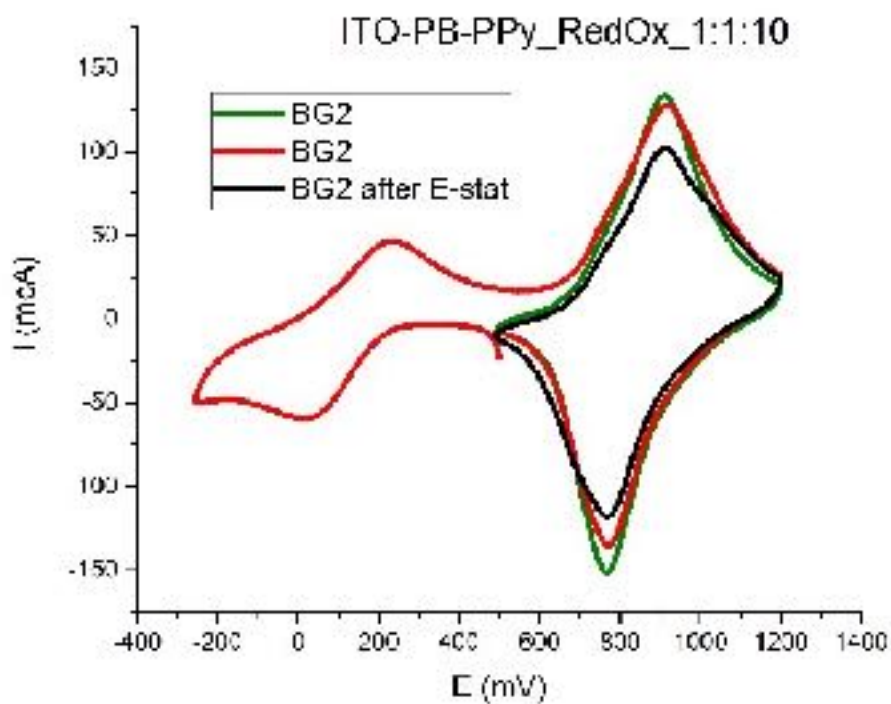


Рис.5. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинской лазури и полипиррола 1:1:10 в пределах от -200 мВ до 1200 мВ в фоновом растворе BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

Из вышесказанного можно сделать следующий вывод: для исследований окислительно-восстановительных процессов в области высоких положительных потенциалов при помощи электрода, модифицированного берлинской лазурью и полипирролом, пригоден фоновый раствор BG2: 0,05 М KH_2PO_4 .

2. Выбор методики получения модифицированных электродов.

Были синтезированы ИТО-электроды, модифицированные берлинской лазурью и полипирролом двух видов, которые различаются соотношением компонентов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Py , соответственно 1:1:5 и 1:1:10, и исследовано их поведение в фосфатном буферном растворе BG2.

Рассмотрим сначала образец 1:1:10. На рис.6 изображены циклические вольтамперограммы в различных условиях. Первое, что можно заметить – в одних и тех же условиях второй цикл несколько отличается от первого, следовательно, данный электрод обладает не очень высокой воспроизводимостью. Второе – наблюдается линейная зависимость значения стационарного тока от концентрации сульфита при непрерывном наложении потенциала 980 мВ, в следствие этого возможно количественное определение диоксида серы в растворе. Третье – стабильность плёнки берлинская лазурь - полипиррол в самом концентрированном из исследуемых растворов - 8,5 мМ сульфите натрия, судя по изменению величины токового отклика, составляет 20 мин (рис. 7). Далее плёнка берлинской лазури, модифицирующая электрод достаточно быстро разрушается под действием внешнего потенциала: после 20 минут потенциостатического режима фарадеевские токи, протекающие в системе, уменьшились более чем в 2 раза (синяя и красная кривые на рис.6). Это значит, что при количественном определении будет возникать отрицательная погрешность, увеличивающаяся со временем, поэтому такие сенсоры целесообразно использовать короткое время или одноразово.

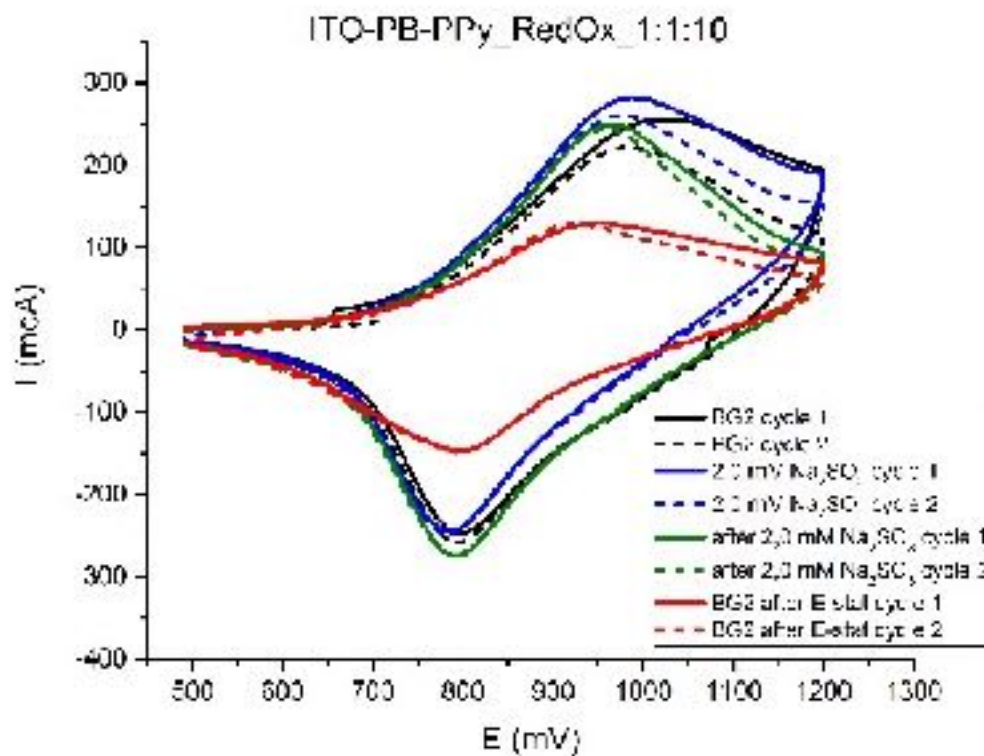


Рис.6. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:10 в пределах от 500 мВ до 1200 мВ в фоновом растворе BG2, , скорость развёртки 100 мВ/с.

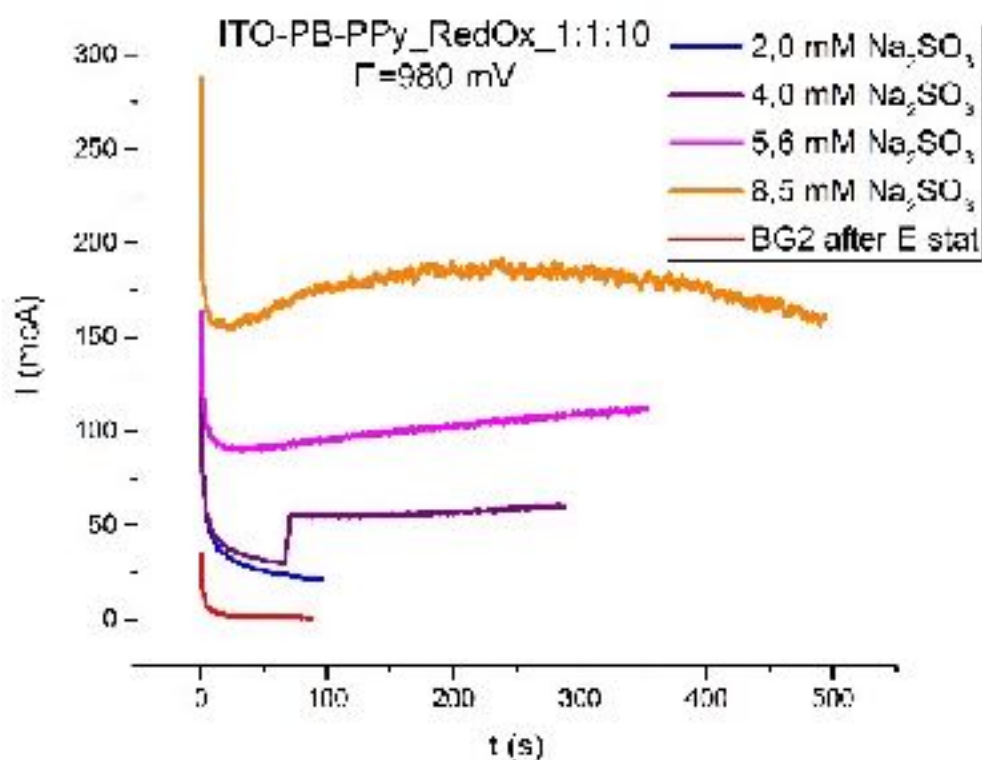


Рис.7. Ток окисления сульфит-аниона на ИТО-электроде, модифицированном плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:10, в фоновом растворе BG2.

Перейдем к рассмотрению образца 1:1:5. Во-первых, видно повышение воспроизводимости по сравнению с плёнкой 1:1:10: только первый цикл заметно отличается от всех последующих (рис.8), что нормально для метода ЦВА. Во-вторых, в определённом диапазоне концентраций сульфита (рис.) так же наблюдается линейная зависимость значения стационарного тока от концентрации сульфита при наложении постоянного потенциала 980 мВ, что указывает на возможность количественного определения сульфит-иона. В-третьих, плёнка достаточно быстро деградирует: стационарный ток со временем падает и накапливается отрицательная погрешность в количественном определении. Через 25 минут потенциостатического режима токи уменьшились примерно в 10 раз и плёнка стала непригодна для количественного определения, следовательно, для каждого модифицированного электрода количество анализов ограничено устойчивостью плёнки в данных условиях. В-четвёртых, можно отметить, что образец 1:1:5 даёт заметно больший токовый отклик, чем 1:1:10 при одинаковой геометрической площади поверхности электрода, а значит обладает большей чувствительностью к изменению концентрации электроактивного вещества в растворе.

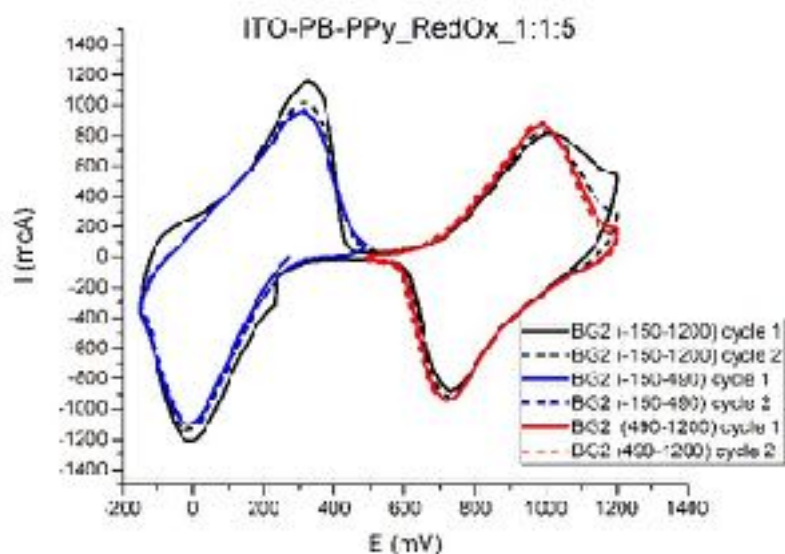


Рис.8. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5 в пределах от -200 мВ до 1200 мВ в фоновом растворе BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

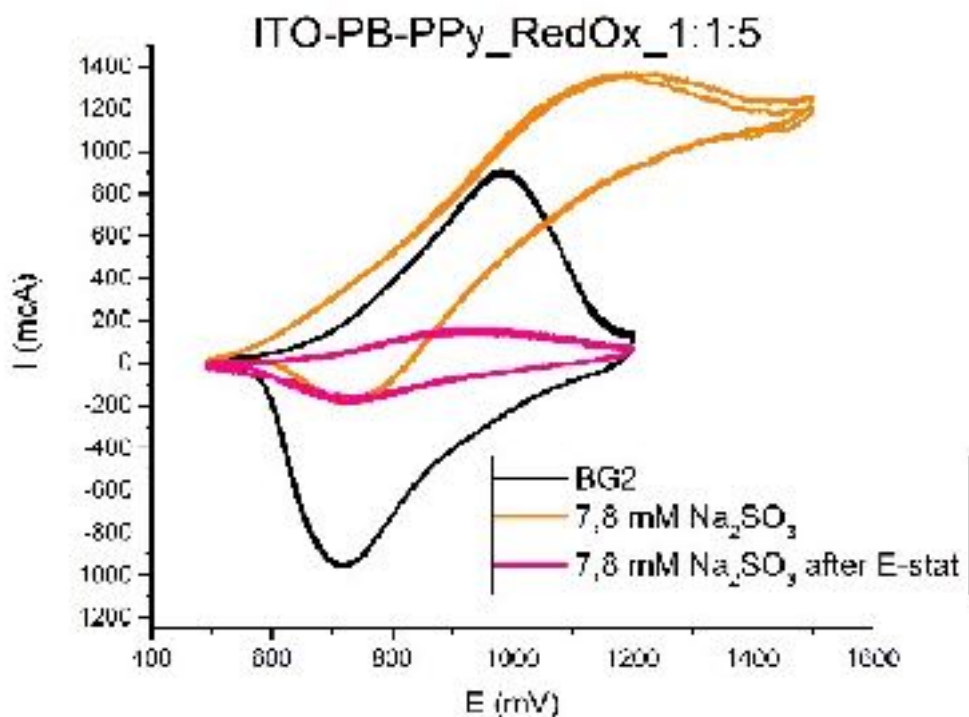


Рис.9. Циклические вольтамперограммы ИТО-электрода с композитной плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:10 в пределах от 500 мВ до 1400 мВ в фоновом растворе BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

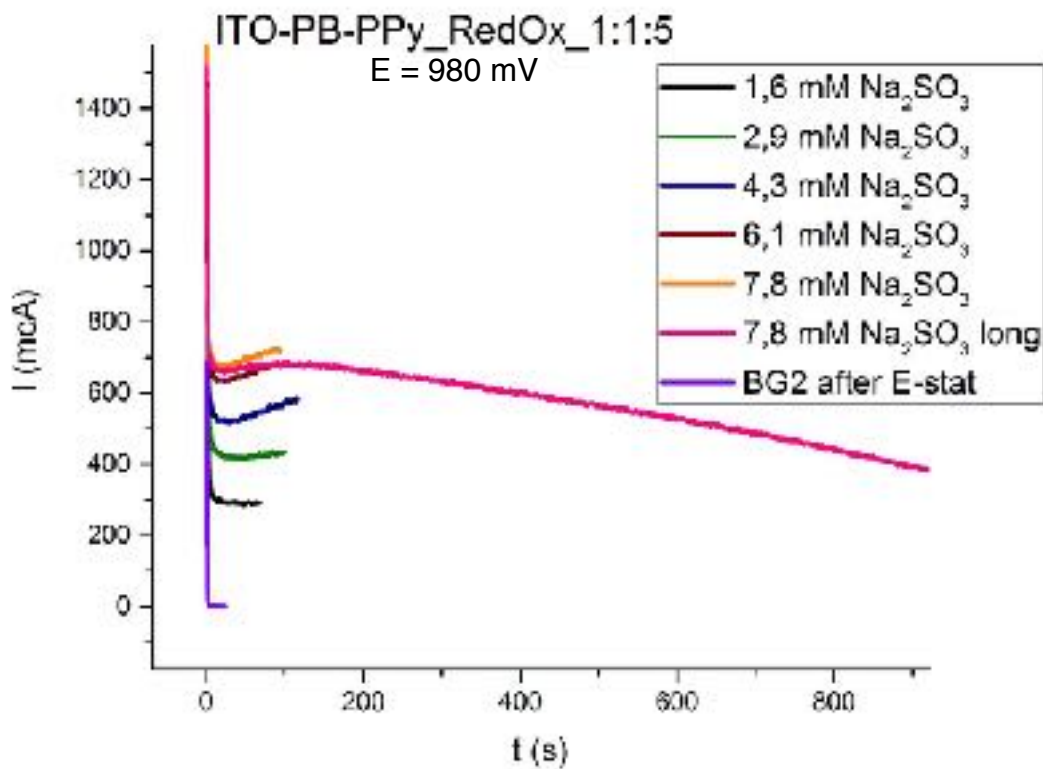


Рис.10. Ток окисления сульфит-аниона на ИТО-электроде, модифицированном плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5, в фоновом растворе BG2 при разных концентрациях Na_2SO_3 .

Таким образом, было выяснено, что образец 1:1:5 обладает более подходящими для количественного определения диоксида серы в растворах характеристиками. Следующие образцы были приготовлены по данной методике.

3. Построение градуировочного графика.

Для анализа были приготовлены ITO- и SPE-электроды, модифицированные плёнкой берлинской лазури и полипиррола по методике 1:1:5. Построены соответствующие градуировочные зависимости плотности тока от концентрации сульфита и циклические вольтамперограммы, в которых наблюдаются некоторые различия (рис.13, 16). Видно, что зависимость плотности тока от концентрации сульфита имеет линейный характер, отсечка на оси ординат связана с наличием собственного редокс-отклика берлинской лазури в композитной пленке даже при нулевых концентрациях определяемого вещества.

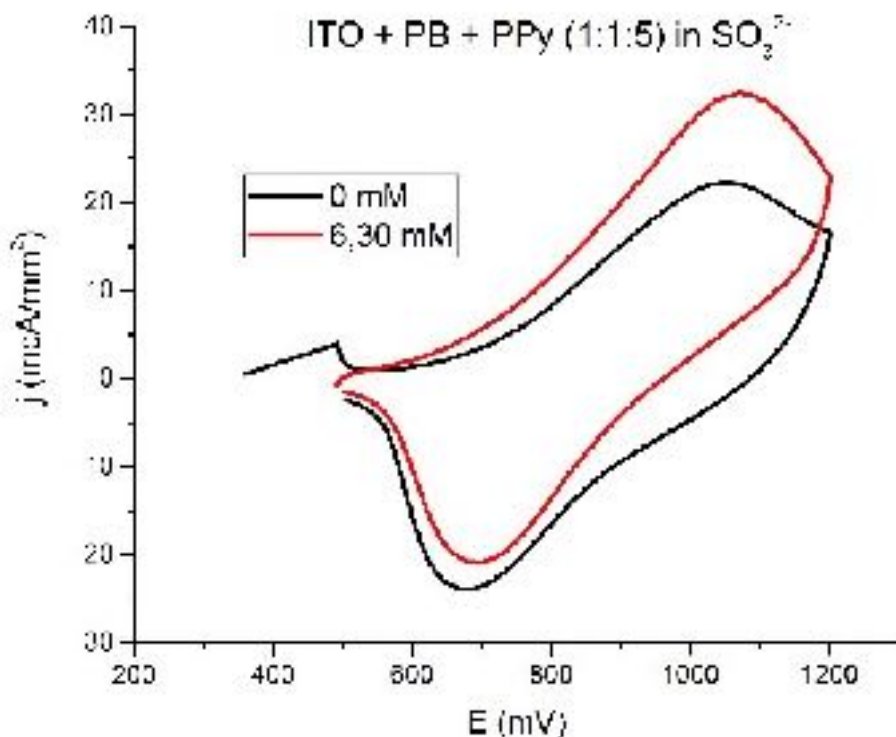


Рис.11. Циклические вольтамперограммы ITO-электрода с композитной плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5 в пределах от 500 мВ до 1400 мВ в фоновом растворе BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

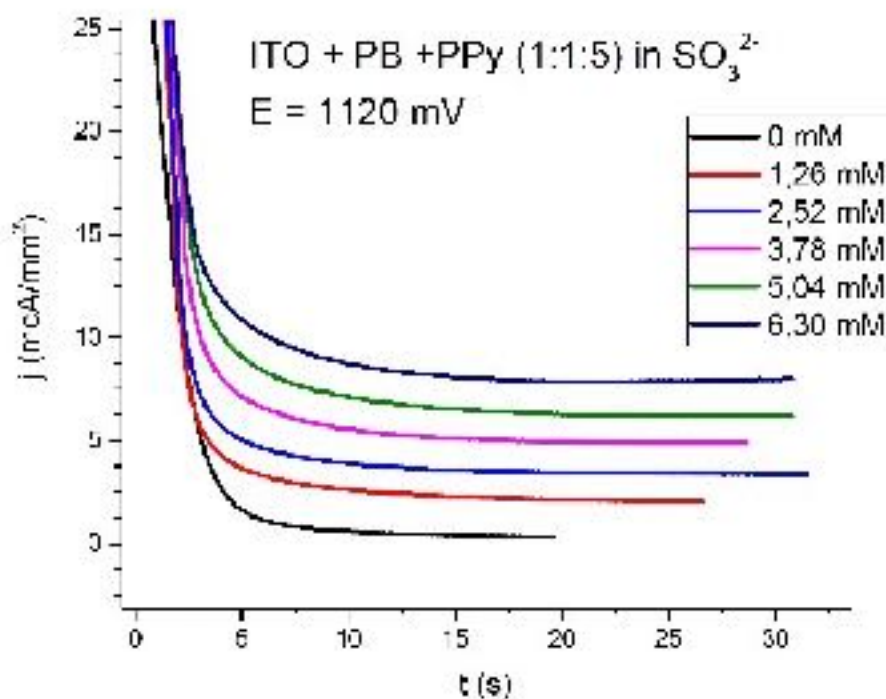


Рис.12. Ток окисления сульфит-аниона на ИТО-электроде, модифицированном плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5, в фоновом растворе BG2 при разных концентрациях Na_2SO_3 .

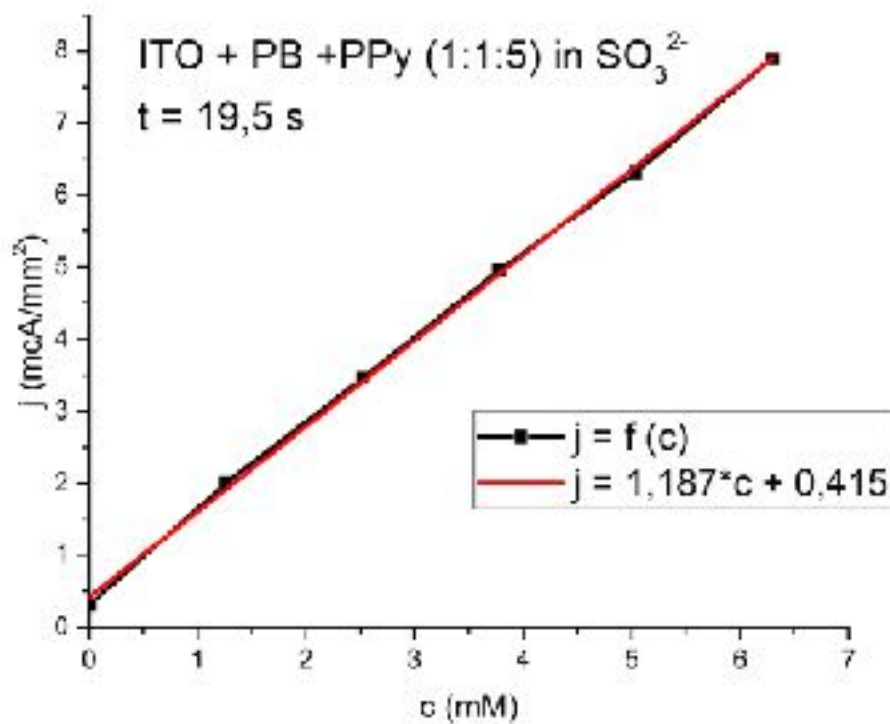


Рис.13. Градуировочная зависимость плотности стационарного тока от концентрации сульфита для ИТО-электрода, модифицированного плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5, в фоновом растворе BG2.

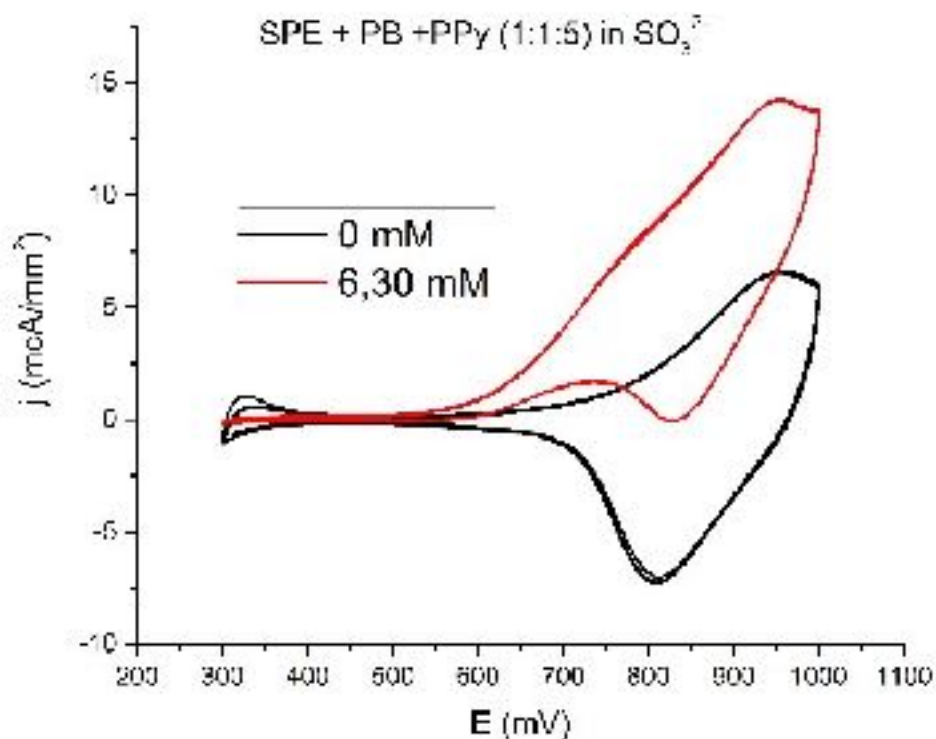


Рис.14. Циклические вольтамперограммы SPE-электрода с композитной плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5 в пределах от 500 мВ до 1400 мВ в фоновом растворе BG2, скорость развёртки 100 мВ/с.

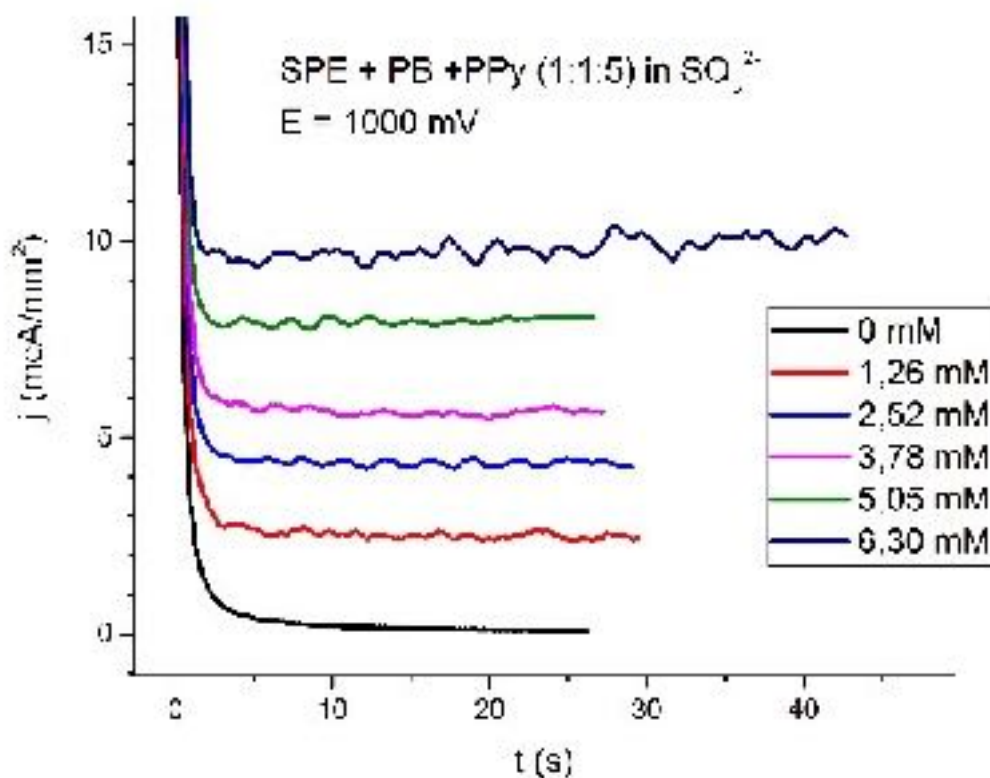


Рис.15. Ток окисления сульфит-аниона на SPE-электроде, модифицированном плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5, в в фоновом растворе BG2 при разных концентрациях Na_2SO_3 .

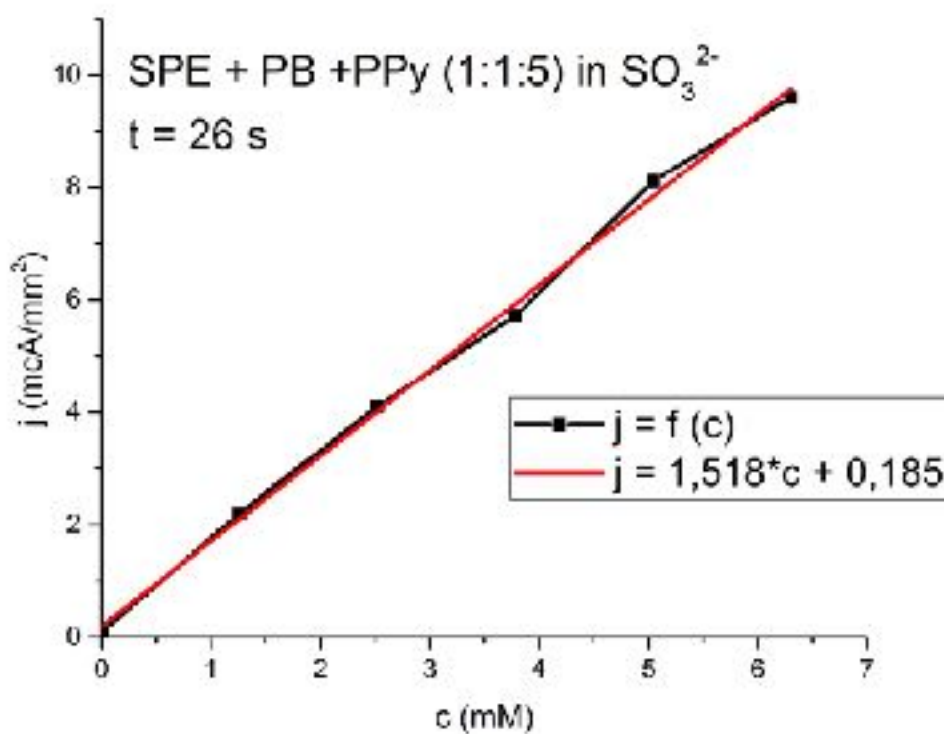


Рис.16. Градуировочная зависимость плотности стационарного тока от концентрации сульфита для SPE-электрода, модифицированного плёнкой берлинская лазурь - полипиррол 1:1:5, в фоновом растворе BG2.

4. Анализ образца вина.

4.1. Титриметрический метод определения диоксида серы.

Образцы вина (белое сухое) были подготовлены и оттитрованы по методике ГОСТ, описанной в экспериментальной части. Результаты титрования для двух проб приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты титрования.

Номер пробы/объем на титрование	№ 1	№ 2
V_1	2,8	2,8
V_2	8,7	2,4
V_3	0,5	6,6
V_4	0,5	0,5

Концентрацию диоксида серы в вине вычисляли по формуле (ГОСТ):

$$C = 0,64 * 20 * (V_1 + V_2 + V_3 - V_4) = 0,64 * 20 * 11,4 = 146 \pm 5 \text{ мг/л}$$

4.2. Вольтамперометрический метод определения диоксида серы.

На основе экспериментальных данных зависимости тока от времени в потенциостатическом режиме для вина и градуировочных зависимостей (рис.13, 16) была рассчитана концентрация диоксида серы в вине на электроде ИТО, модифицированном берлинской лазурью и полипирролом (1:1:5):

$$C = 141 \pm 2 \text{ мг/л.}$$

Анализ на SPE-электроде сходимого результата не дал, вероятно, вследствие более быстрого разрушения пленки на данном типе электрода.

$$C = 79 \pm 2 \text{ мг/л.}$$

Выводы

1. Для определения диоксида серы в вине использованы два метода: титриметрическое определение йодом и амперометрическое определение с помощью электрокатализатора. Установлено, что амперометрическое определение является более экспрессным, требует незначительных объёмов проб и отличается простотой процедуры пробоподготовки.
2. Для амперометрического определения диоксида серы в вине разработаны композитные плёнки берлинская лазурь - полипиррол, в которых берлинская лазурь является электрокатализатором процесса окисления диоксида серы и сульфитов в вине. Показано, что такие плёнки являются электрокаталитически активными к сульфитам как в модельных растворах, так и в вине. Наиболее стабильными являются плёнки композитов, полученные редокс-синтезом из смешанных растворов солей железа (III) и пиррола мольным соотношением 1:1:5.
3. Установлено, что коэффициент чувствительности и стабильность амперометрического отклика плёнок берлинская лазурь - полипиррол к сульфитам зависят от природы электродной подложки, на которую осаждается пленка.
4. Показано, что пленки берлинская лазурь - полипиррол, синтезированные на ИТО-электродах, показывают сходимые с титриметрическим методом результаты, а экспрессность амперометрического метода определения и простота процедуры пробоотбора подтверждают его преимущество перед известными методиками.

Список литературы

- [1] S.S.M. Hassan, M.S.A. Hamza, A.H.K. Mohamed, *Analytica Chimica Acta* 570, 232–239 (2006).
- [2] ГОСТ 32115-2013: Продукция алкогольная и сырье для её производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы.
- [3] G. Jankovskiene, Z. Daunoravicius, A. Padarauskas, *Journal of Chromatography A*, 934, 67–73 (2001).
- [4] A. Isaac, C. Livingstone, A.J. Wain et al., *Trends in Analytical Chemistry* 25, 589-598 (2006).
- [5] M. K. Sezgentürk, E. Dinçkaya, *Talanta* 65, 998–1002 (2005).
- [6] V. J. Smith, *Anal. Chem.* 59, 2256-2259 (1987).
- [7] M.H. Pournaghi-Azar, M. Hydarpour, H. Dastango, *Analytica Chimica Acta* 497, 133–141 (2003).
- [8] S.-M. Chen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521, 29-52 (2002).
- [9] Е. В. Золотухина, М. А. Воротынцев, И. С. Безверхий и др., *Доклады Академии наук*, 444, 176–179 (2012).
- [10] В.А. Голодов, Л.В. Кашникова, *Успехи Химии* 57, 1796-1814 (1988).
- [11] T. Garcia, E. Casero, E. Lorenzo et al., *Sensors and Actuators B* 106, 803-809 (2005).