

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ ГЛЮКОЗЫ

С. П. Антонов, И. С. Изотова, И. К. Пузанов, Д. С. Черепанов

α -Глюкоза в водных растворах присутствует в α - и β -формах, связанных медленным равновесным превращением. Большой электрохимической активностью обладает β -глюкоза, реагирующая на платиновом электроде при потенциалах адсорбции промежуточных продуктов восстановления кислорода. Это обстоятельство вызывает определенные трудности при полярографическом изучении глюкозы и приводит к плохой воспроизводимости результатов.

Для водных растворов, содержащих глюкозу, были получены полярограммы, форма которых зависит от диапазона развертки потенциалов, предварительной поляризации платинового электрода и многих других факторов [1—3]. В присутствии глюкозы наблюдались анодно-направленные пики при катодной развертке потенциала [2] и катодно-направленные — при анодной [3]. Линейная зависимость между концентрацией глюкозы и высотой пиков наблюдалась только при небольших концентрациях глюкозы. Нелинейность сигнала глюкозы принято объяснять тем, что ее окисление происходит только на участках поверхности электрода, свободных от кислорода и других адсорбирующихся продуктов реакции [1—3]. Однако при этом объяснении остаются непонятными роль предварительной поляризации электрода и аномальная направленность пиков, соответствующих превращению глюкозы. В связи с тем, что глюкоза является важным физиологическим объектом, представляло интерес более подробно изучить ее полярографическое поведение.

Растворы готовили из навесок перекристаллизованной воздушно-сухой глюкозы в фосфатном буфере (KCl — 0,1 моль, $CaCl_2$ — 0,9, Na_2HPO_4 — 8,1, KH_2PO_4 — 1,5, $MgCl_2$ — 0,5 ммоль) с pH 7,4.

Циклограммы снимали на осциллографическом полярографе ПО-5122. Использовали двухполусную ячейку с рабочим электродом из гладкой платины. Перед съемкой полярограмм электрод зачищался механически, промывался в горячей серной кислоте, а затем в воде, замыкался накоротко со вспомогательным электродом в исследуемом растворе на 30 мин. Перед съемкой проводили предварительную двухминутную поляризацию электродов при потенциале +1 В. Характерный вид циклических полярограмм представлен на рис. 1, на

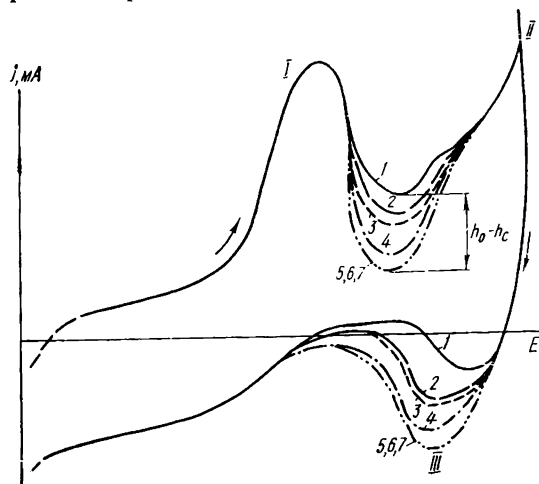


Рис. 1. Циклограммы электрохимического превращения глюкозы в фосфатном буфере при концентрации глюкозы, мг %: 1 — 0; 2 — 50; 3 — 100; 4 — 175; 5 — 300; 6 — 360; 7 — 500.

котором пики I, II, III соответствуют восстановлению адсорбированного кислорода, выделению водорода, ионизации водорода.

Области потенциала между пиками I и II, согласно [4], соответствует образование частиц пергидроксила HO_2^- . Электрохимическая активность глюкозы проявляется именно в этой области потенциалов и характеризуется увеличением глубины минимума h_c по сравнению с

глубиной минимума фосфатного буфера h_0 . При анодной поляризации электрода в присутствии глюкозы наблюдается увеличение глубины катоднонаправленного пика. Электрохимическое превращение глюкозы протекает необратимо. Величина $h_0 - h_c$ возрастает пропорционально концентрации глюкозы и при достаточно большом ее содержании изменяется мало (рис. 2). При многократной съемке циклограмм сигнал $h_0 - h_c$ возрастает с увеличением кратности развертки и времени задержки между треугольными импульсами.

В отличие от пиков электрохимических реакций, контролируемых неосложненной диффузией, сигнал глюкозы не пропорционален корню

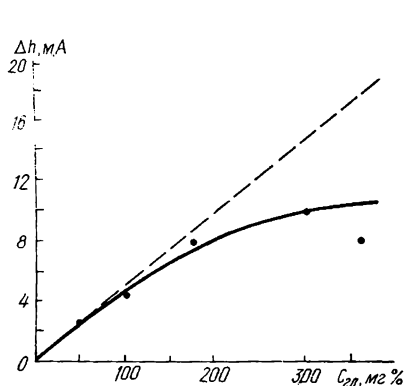


Рис. 2. Зависимость величины сигнала от концентрации глюкозы.

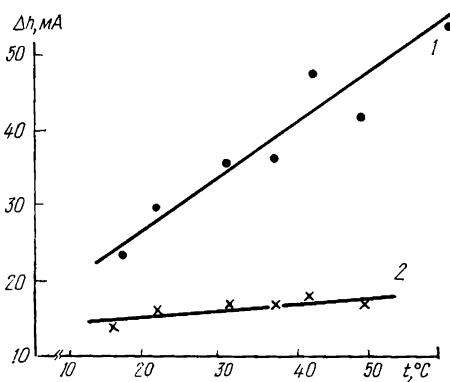
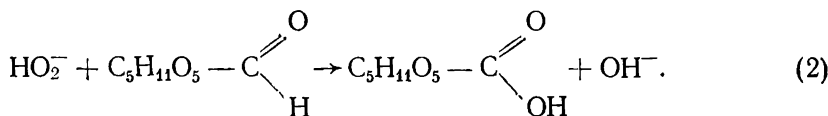
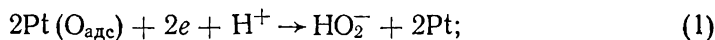


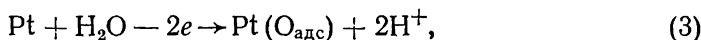
Рис. 3. Зависимость величины пика десорбции кислорода (1) и сигнала глюкозы (2) от температуры.

квадратному из скорости времени развертки; зависимость между этими параметрами близка к линейной. Полученные в эксперименте соотношения характерны для процессов, включающих электрокаталитические стадии, и не согласуются с представлением об анодном окислении глюкозы на незанятой поверхности в прямом электрохимическом процессе. Температурные зависимости пиков электрохимической десорбции кислорода (кривая 1) и сигналов глюкозы (кривая 2) представлены на рис. 3. Небольшая величина энергии активации и слабая зависимость полярографического сигнала, согласно [5], может служить диагностическим критерием каталитических стадий в электродном процессе.

Исходя из полученных данных, механизм электродного процесса можно представить следующей кинетической схемой:



Адсорбированный кислород генерируется на поверхности электрода в процессе предварительной анодной поляризации:



а также при диссоциативной адсорбции кислорода, растворенного в воде:



Таким образом, реакция (2) не является электрохимической, а ее скорость зависит от диффузионного потока и эффективной константы скорости взаимодействия с промежуточным продуктом разряда — ионизации кислорода.

1. Bagotzky V. S., Vasilyev I. B. Some characteristics of oxidation reactions of organic compounds on platinum electrodes. — *Electrochim. acta*, 1964, 9, N 7, p. 869.
2. Effect of coreactants on electrochemical glucose oxidation / D. A. Gough, F. L. Anderson, G. Giner, C. K. Colton, J. Soldner. — *Anal. Chem.*, 1978, 50, N 7, p. 941—942.
3. YaO S. F., Appelby A. F., Wolfson S. K. Anomeric effects in the electrode oxidation of carbohydrates. — *Z. für Phys. Chem.*, 1972, 82, N 2, S. 252—254.
4. Дамьянович А. Механизм и кинетика реакций кислородного электрода. — В кн.: *Современные проблемы электрохимии*. М.: Мир, 1971.—450 с.
5. Майрановский С. Г. Двойной слой и его эффекты в полярографии. — М.: Наука, 1971.—88 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила 11.04.83

УДК 669.295.087

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

В. В. Волейник, Ю. Г. Олесов, В. Г. Галочка, И. Е. Лукошников, В. В. Павлов

Выбор оптимальных параметров анодного процесса при объемном электрохимическом рафинировании отходов титана и его сплавов, основанном на использовании окислительно-восстановительных реакций в циркулирующих электролитах [1], базируется на анализе закономерностей окисления ионов двухвалентного титана до трехвалентного на нерастворимом аноде из различных материалов.

Целью данной работы было исследование зависимости потенциала графитового и некоторых металлических анодов от плотности тока в различных расплавах, содержащих хлориды титана и близких к равновесным по отношению к металлическому титану.

Основой электролита служила эквимольная смесь NaCl—KCl, эта же смесь с добавкой 40 % MgCl₂ и отработанный электролит магниевого производства (ОЭМП). Титан вводили в виде твердого сплава NaCl—KCl—TiCl₂—TiCl₃, содержащего около 20 % растворимого титана (Ti_p). Соли помещали в протравленный титановый стакан, который устанавливали в герметичную ячейку, состоящую из реторты из жаростойкой стали и титановой водоохлаждаемой крышки с отверстием, закрытым резиновой пробкой, через которую в электролит вводили исследуемые электроды и термодару.

Электролитическую ячейку при нагревании до 400° откачивали форвакуумным насосом ВН-461М, затем заполняли аргоном до 0,1—0,2 ати, доводили температуру до заданного значения (500—850°) и выдерживали до тех пор, пока разность потенциалов между погруженным в электролит индикаторным графитовым электродом и титановым стаканом не уменьшалась до 0—50 мВ. Это свидетельствовало о практически полном восстановлении электролита и состоянии, близком к равновесному по отношению к металлическому титану.

После этого в расплав на заданную глубину погружали исследуемый анод и поляризовали его при плотностях тока (i_a) · 10⁻³ — 2 А/см² с выдержкой 5—10 с на каждой из используемых плотностей тока. Катодом и электродом сравнения служил титановый стакан, который практически не поляризуется в описанных условиях. Потенциал анода (E) фиксировали электронным осциллографом С1-4, затем пересчитывали относительно хлорного электрода, пользуясь методами расчета и справочными данными [2]. Применение в схеме поляризации выпрямителя ВСА-5А позволило измерять потенциал анода без отключения тока электролиза. По поляризационным кривым ориентировочно оценивали область i_a , в которой происходит окисление двухвалентного титана до трехвалентного без образования четырехвалентного, и проводили затем при заданном потенциале анода в этой области длительный электролиз