

НЕКОТОРЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ БИСФЕНОЛА А НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТЕ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ 0.1 М NaClO₄¹

© 2019 г. К. Й. Секереш^а, Э. Фекете^а, М. Уйвари^а, С. Вестергом^а,
В. В. Кондратьев^б, Г. Г. Ланг^{а, *}

^аОтделение физической химии, Институт химии, Лаборатория электрохимии и электроаналитической химии,
Университет им. Этвеша Лорана, ул. Петера Пазманя, 1/А, Будапешт, 1117 Венгрия

^бХимический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет
Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: langgyg@chem.elte.hu

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 24.04.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

Представлены экспериментальные результаты по электрохимическому поведению БФА на электроде золота |0.1 М перхлорат натрия. Во время циклирования потенциала электрода на электроде образовался прилипший тонкий полимерный слой. Процесс накопления пленки отслеживали *in situ* с помощью электрохимических кварцевых микровесов (ЭКМ) и *ex situ* методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была использована для изучения структуры/морфологии нанесенного полимерного покрытия. Результаты подразумевают, что полимеризация и разложение мономера БФА могут происходить одновременно в процессе его электрохимического окисления.

Ключевые слова: БФА, электрохимическое окисление, полимерная пленка, циклическая вольтамперометрия, электрохимические кварцевые микровесы, электрохимическая импедансная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, окислительное разложение

DOI: 10.1134/S0424857019110148

ВВЕДЕНИЕ

Бисфенол А (БФА, 4,4'-(пропан-2,2-диил)дифенол или 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, CAS 000080-05-7, молярная масса: $M_{\text{БФА}} = 228.29$ г/моль) представляет собой органическое синтетическое соединение с двумя ненасыщенными фенольными кольцами. Он широко используется в пластмассовой промышленности в качестве мономера для производства эпоксидных смол, поликарбонатных пластиков и антипиренов. Фенольные соединения токсичны для людей, животных и растений, и, несмотря на их широкое использование, многие доклады утверждают, что БФА может вымываться из пластиковых изделий, таких как материалы для упаковки пищевых продуктов, и действовать как химическое вещество, разрушающее эндокринную систему (EDC) [1–4]. Управление по безопасности пищевых продуктов (EFSA) опубликовало свою все-

стороннюю оценку воздействия и токсичности БФА в январе 2015 г., когда оно сократило TDI (переносимое суточное потребление) для БФА с 50 до 4 мкг/кг массы тела в день [5]. На основании фактических данных, опубликованных в литературе, утверждается, что существует связь между воздействием EDC и риском изменения здоровья человека [6]. Недавно Европейское химическое агентство пришло к выводу, что БФА следует включить в список веществ, вызывающих серьезную обеспокоенность в связи с его свойствами как эндокринного разрушителя [7], и рабочая группа EFSA начала оценку последних токсикологических данных по БФА в 2018 г. [8, 9].

Определение и возможность удаления соединений фенольного типа из окружающей среды были тщательно изучены из-за их широкого присутствия в атмосфере и в промышленных сточных водах [10–15]. Хроматографические методы, такие как газовая хроматография (ГХ), жидкостная хроматография (ЖХ) и хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), позволяют достичь высокочувствительного и точного обнаружения БФА

¹ Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малова, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

[14, 15]. Каждый хроматографический метод имеет свои достоинства, которые можно использовать для анализа в различных приложениях. Тем не менее эти методы могут использоваться только в лабораторных условиях, требуют дорогих инструментов, трудоемких процессов предварительной обработки образцов и высококвалифицированного технического персонала. Таким образом, эти методы не подходят для быстрого обнаружения на месте.

И наоборот, электрохимические методы обнаружения предлагают потенциально более простую, быструю и экономически выгодную альтернативу традиционным аналитическим методам [16, 17]. Кроме того, электрохимические методы являются предпочтительными, поскольку нет необходимости в широком разделении. Чтобы окислить и удалить органические загрязнители, электрохимия уже давно изучена для очистки сточных вод. Однако кинетика прямого окисления обычно медленная и часто сопровождается постепенным загрязнением электрода [16], например хорошо известно, что электрохимическое окисление фенольных соединений вызывает инактивацию электродов из графита или благородных металлов путем осаждения электрополимеризованных пленок, которые образуются, когда фенокси-радикал атакует непрореагировавший субстрат [18–21].

Был предпринят ряд инновационных попыток улучшить характеристики электрохимических сенсоров (электродов) по измерению БФА. Например, были рассмотрены электроды, модифицированные пористыми углеродными материалами, углеродные нанотрубки, наночастицы графена, графита или золота, функционализированные аптамером нанопористые пленки золота, металлофталоцианиновые комплексы и ряд других материалов для увеличения площади поверхности электродов [17, 22–29]. Из обзора соответствующей литературы видно, что золото широко использовалось (часто в форме кластеров или наночастиц) в модифицированных электродах и сенсорах для обнаружения соединений фенольного типа, включая БФА [30]. Тем не менее иногда предполагается, что металлическое золото электрокаталитически менее активно в отношении окисления БФА. С другой стороны, известно, что в щелочных средах электроды Au часто более активны, чем электроды Pt и Pd, в окислении оксида углерода и некоторых небольших органических молекул [31].

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что понимание электрохимических свойств БФА имеет решающее значение для разработки и успешного применения электрохимических датчиков БФА. Ввиду этого несколько удивительно, что, по-видимому, до сих пор не предпринима-

лись попытки описать электрохимическое поведение БФА на (металлическом) золоте в количественном выражении.

В настоящем сообщении представлены некоторые новые результаты, касающиеся электрохимических реакций БФА на электроде золото | 0.1 М перхлорат натрия во время циклирования потенциала электрода. Процесс накопления пленки, то есть электрополимеризация БФА на золоте, отслеживался *in situ* с помощью электрохимических кварцевых микровесов (ЭКМ) и *ex situ* методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Сканирующая электронная микроскопия с фокусированным пучком ионов Ga (СЭМ-ФИП) была использована для изучения структуры/морфологии полимерного покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все электрохимические измерения проводили в кондиционированных помещениях при $(20.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. Перед использованием растворы продували бескислородным аргоном (Linde 5.0), и на протяжении всего эксперимента поддерживали атмосферу инертного газа. Потенциостат Metrohm Autolab PGSTAT 302N (управляемый программным обеспечением Autolab Nova) использовали для измерения методами циклической вольтамперометрии и кварцевых микровесов. В измерениях импеданса была использована электрохимическая рабочая станция Zahner IM6 (контролируемая пакетом программ Thales). Для СЭМ и элементного анализа использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Quanta™ 3D FEG с высоким разрешением (СЭМ/ФИП) с кремниевым дрейфующим рентгеновским детектором (ЭДРС).

Эксперименты методами циклической вольтамперометрии (ЦВ) и кварцевых микровесов проводили в ячейке ЭКМ Autolab (Metrohm), в которой кристалл кварца Au/TiO₂ (Metrohm, полированный кристалл кварца, основная частота $f_0 = 6$ МГц, интегральная чувствительность $C_f = 0.0815$ Гц см² нг⁻¹, площадь поверхности $A = 0.36$ см²) в контакте с водным раствором 0.1 М NaClO₄ (Merck) (pH 7.63) или с тем же “раствором фонового электролита”, содержащим 100 ч/млн (4.4×10^{-4} М) бисфенола А (Aldrich), служил рабочим электродом, а золотая проволока – противозлектродом. Гель-электрод Ag | AgCl | 3 М KCl использовали в качестве электрода сравнения. Электрод сравнения и раствор рабочего электрода были разделены стеклянным краном, содержащим 0.1 М раствор хлорида натрия. Циклические вольтамперограммы регистрировали в диапазоне потенциалов от -1.66 до 0.95 В отн. Ag | AgCl в 3 М KCl со скоростью развертки $v = 20$ мВ/с. В процессе эксперимента изменение частоты (Δf)

кристалла кварца измеряли относительно ситуации управления, т.е. Δf устанавливали на 0 Гц с помощью команды “Обнуление изменения частоты ЭКМ” перед всеми измерениями. Движущую силу кристалла кварца минимизировали путем регулировки триммера на генераторе ЭКМ.

В отдельных вольтамперометрических экспериментах осаждение бисфенола А в режиме циклической вольтамперометрии проводили в обычной трехэлектродной ячейке, в которой в качестве рабочего выступала золотая пластинка (площадь поверхности $A = 0.196 \text{ см}^2$), контактирующая с водным раствором 0.1 М NaClO_4 , содержащим 100 ч/млн бисфенола А. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, погруженную в тот же раствор, а насыщенный NaCl каломельный электрод (НКЭ) служил в качестве электрода сравнения. Кривые регистрировали в диапазоне потенциалов от -1.2 до 1.2 В относительно НКЭ при скорости развертки $\nu = 20 \text{ мВ/с}$.

Разность потенциалов двух электродов сравнения (ΔE_r) при 25°C составляет около 26 мВ ($\Delta E_r = E_r[\text{НКЭ: (Hg(ж) | Hg}_2\text{Cl}_2(\text{т}) | \text{насыщенный водный раствор NaCl)}] - E_r[\text{Ag}(\text{т}) | \text{AgCl}(\text{т}) | \text{E}_r, 3 \text{ М KCl}]$).

Измерения импеданса проводились в обычной трехэлектродной ячейке, в которой рабочим электродом служила золотая пластинка или золотая пластинка с полимерным покрытием (геометрическая площадь поверхности в обоих случаях: $A = 0.196 \text{ см}^2$) в контакте с водным раствором 0.1 М NaClO_4 . Золотое кольцо (круглая проволока Au), погруженное в тот же раствор, служило противоэлектродом, а насыщенный NaCl каломельный электрод (НКЭ) использовали в качестве электрода сравнения. В “пустом” эксперименте в качестве рабочего электрода использовали золотую пластинку, в контакте с водным раствором 0.1 М NaClO_4 . Измерения проводили в диапазоне частот $30.8 \text{ кГц} - 20.0 \text{ мГц}$ (амплитуда возмущающего сигнала: 10 мВ, потенциал электрода $E = 0.5 \text{ В}$ относительно НКЭ).

Для анализа СЭМ использовали низковакуумный прибор СЭМ/ФИП высокого разрешения Quanta™ 3D FEG. Как вторичные, так и обратно рассеянные электроны были использованы для получения соответствующих изображений. Характеристика включала также получение изображения поперечного сечения сфокусированного ионного пучка (ФИП). Фокусированный ионный пучок (ФИП) – это специальный СЭМ, использующий источник ионов жидкого металлического галлия (LMIS) вместо фокусированного пучка электронов для визуализации образца. В отличие от электронного микроскопа, ФИП по своей природе разрушителен для образца. Слой оса-

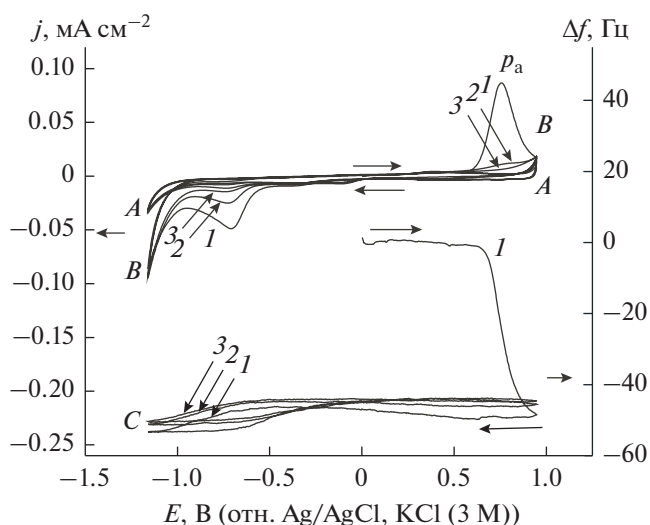


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (A, B) и соответствующие изменения частоты ЭКМ (C), зарегистрированные на кристалле кварца Au/TiO_2 в контакте с (A) водным раствором 0.1 М NaClO_4 ; (B, C) 100 ч/млн бисфенола А/0.1 М NaClO_4 . Скорость развертки: $\nu = 20 \text{ мВ с}^{-1}$. (Δf – изменение частоты кварцевого генератора, E – потенциал электрода, j – плотность тока.) $E(p_a) = 0.76 \text{ В}$ отн. $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$.

жденной ионным пучком платины толщиной в 1 мкм наносили на поверхность каждого образца перед фрезерованием с целью защиты и сохранения полимерного слоя и предотвращения загрязнения Ga. Резку (надрез) ионами Ga производили перпендикулярно поверхности образца. Свойства ионного пучка, использованного для этого процесса, представляли собой высокое напряжение 30 кВ и ток пучка 3 нА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вольтамперометрические результаты

На рис. 1 показаны результаты экспериментов ЭКМ с циклическими вольтамперограммами, записанными на тонком слое Au (нанесенном на поверхность кристалла кварца 6 МГц) в контакте с раствором 0.1 М NaClO_4 (рис. 1, кривая A) и с 0.1 М $\text{NaClO}_4 + 100 \text{ ч/млн}$ водного раствора БФА (рис. 1, кривая B). Для последнего случая также приведены соответствующие изменения частоты ЭКМ (рис. 1, кривая C). Развертка потенциала была инициирована при 0.0 мВ относительно $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$ и сканирована в положительном направлении со скоростью сканирования 20 мВ/с.

Как видно на рис. 1, наблюдается резкое уменьшение частоты при более положительных потенциалах, чем приблизительно 0.7 В при положительном сканировании первой ЦВ (C, кри-

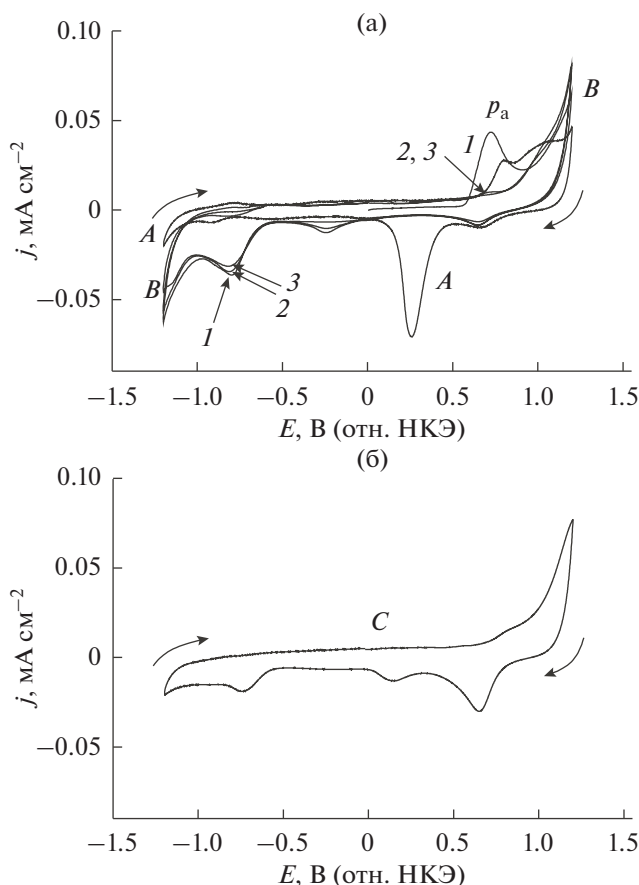


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на золотой пластинке в контакте с 0.1 М раствором NaClO_4 (A) и раствором 100 ч/млн бисфенола А + 0.1 М NaClO_4 (B); циклическая вольтамперограмма зарегистрирована на золотой пластинке, полностью покрытой слоем полимера, контактирующего с 0.1 М раствором NaClO_4 (C). Скорость развертки потенциала: $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$ (E – потенциал электрода, j – плотность тока). $E(p_a) = 0.72 \text{ В}$ отн. НКЭ.

вая 1 на рис. 1) вместе с увеличением тока, протекающего через электрод, т.е. пик тока (p_a) появляется при $E = 0.76 \text{ В}$ относительно $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$ (B, кривая 1 на рис. 1). Уменьшение частоты соответствует увеличению массы на поверхности кристалла кварца, покрытого золотом, т.е. образованию поверхностной пленки. При втором сканировании в сторону положительного потенциала (B, кривая 2 на рис. 1) можно было наблюдать только плохо разрешенный пик или плато тока в диапазоне потенциалов 0.6–0.9 В по сравнению с $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$. Этот пик исчез во время третьего сканирования (рис. 1, B, кривая 3), а форма ЦВ практически не изменилась во время последующих потенциальных сканирований. После первой ЦВ одновременно зарегистрированные кривые $\Delta f(E)$ показывают периодическое изменение

частоты ЭКМ, однако средняя частота практически не изменяется во времени (рис. 1, C, кривые 2, 3). Возможно, следует отметить, что отрицательный пик тока может наблюдаться при обратном (отрицательном) сканировании первого (и второго) потенциального цикла (примерно при $E = -0.77 \text{ В}$ относительно $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$).

Преимущество ЭКМ заключается в его способности одновременно измерять поверхностное изменение массы на месте и заряд, участвующий в электрохимических процессах. Например, можно комбинировать измерения ЭКМ с другими электрохимическими методами, такими как циклическая вольтамперометрия. Основной особенностью этого метода является линейная зависимость между изменением массы на площадь рабочего электрода и результирующим изменением резонансной частоты кристалла кварца. Если изменение частоты невелико и осаденная масса обладает такими же акустическими свойствами, что и кристалл, линейная зависимость между изменением массы и сдвигом резонансной частоты ЭКМ может быть описана уравнением Соербри:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m_A = -C_f \Delta m_A, \quad (1)$$

где Δf – изменение частоты, f_0 – номинальная резонансная частота кристалла кварца, Δm_A – поверхностное изменение массы, ρ_q – плотность и μ_q – модуль сдвига кварца соответственно. Как указано в экспериментальной части настоящей работы, для кристалла кварца 6 МГц интегральная чувствительность (C_f) равна $0.0815 \text{ Гц см}^2 \text{ нг}^{-1}$.

Согласно рис. 1 (C, кривая 1) и уравнению (2), общее изменение частоты Δf в процессе увеличения массы составляет -49.0 Гц , а изменение массы Δm составляет около 216 нг . Заряд, расходуемый во время процесса (Δq), может быть рассчитан из соответствующего значения ЦВ (рис. 1, B, кривая 1) путем интегрирования под кривой (после корректировки на ток заряда двойного слоя) с последующим делением на скорость развертки (v), т.е. путем интегрирования текущих и временных данных в соответствующем диапазоне потенциалов, получая значение $\Delta q = 2.76 \times 10^{-4} \text{ Кл}$. На основании приведенных выше значений эффективная молярная масса M_{eff} , соответствующая заряду $1 \mathcal{F} = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$, составляет 75.5 г моль^{-1} .

Циклические вольтамперометрические эксперименты с золотой пластинкой (площадь поверхности $A = 0.196 \text{ см}^2$), контактирующей с 0.1 М водным раствором NaClO_4 , содержащим 100 ч/млн бисфенола, дали аналогичные результаты (рис. 2, B). В этих экспериментах предел положительного потенциала циклической вольтамперограммы был увеличен до 1.2 В относительно НКЭ (что соответствует 1.226 В относительно $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl} (3 \text{ М})$).

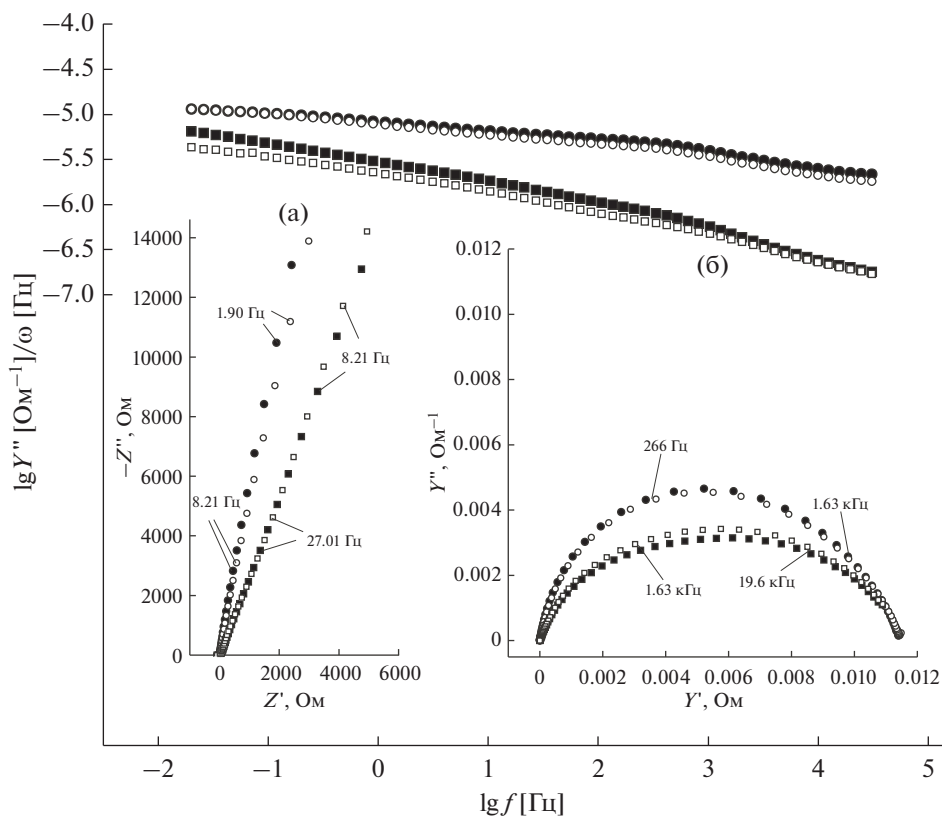


Рис. 3. Графики импеданса и полной проводимости, а также “параллельные” емкости в зависимости от частоты для непокрытой золотой пластинки, контактирующей с водным раствором 0.1 М NaClO₄ (●, ○) и той же золотой пластинки, полностью покрытой слоем полибисфенола А в контакте с тем же раствором электролита (■, □) при потенциалах: $E = 0.3$ В относительно НКЭ (●, ■); $E = 0.5$ В против НКЭ (○, □). Частота возмущающего сигнала также указана на графиках.

Первая циклическая вольтамперограмма (*B*, кривая *I* на рис. 2) характеризуется появлением анодного пика (p_a) при 0.72 В относительно НКЭ в первом цикле сканирования положительного потенциала, что соответствует образованию полимерной пленки, и отрицательного пика тока при сканировании отрицательного потенциала (при -0.75 В относительно НКЭ). Последний пик можно объяснить восстановлением определенных продуктов окисления БФА. В свете настоящих результатов интересно отметить, что согласно [25], пик окисления БФА не наблюдался в ЦВ, зарегистрированном для Au в фосфатном буфере с pH 12. Для сравнения также представлены циклические вольтамперограммы непокрытой и покрытой полимером золотой пластинки в фоновом электролите (кривые *A* и *C* на рис. 2, соответственно).

Измерения импеданса

На рис. 3 представлены графики комплексного импеданса и полной проводимости (зарегистрированных при $E = 0.3$ и $E = 0.5$ В относитель-

но НКЭ, рис. 3) и “параллельных” емкостей в зависимости от частоты (т.е., графики зависимости $\lg(Y''/\omega)$ от $\lg f$) [32], где Y'' – мнимая часть скорректированного комплексной полной проводимости Y_{corr} ($Y_{corr} = 1/Z_{corr}$, т.е. это обратная величина комплексного импеданса, скорректированная с учетом некомпенсированного омического сопротивления [33]).

Представлены результаты, полученные как для электрода Au | 0.1 М NaClO₄, так и для Au (электроды с полимерным покрытием) | 0.1 М NaClO₄ при напряжении смещения $E = 0.3$ В относительно НКЭ и $E = 0.5$ В относительно НКЭ. В диапазоне частот 0.01 Гц–10 кГц спектры импеданса показывают емкостное поведение обоих электродов при обоих потенциалах. Полные сопротивления электродов могут быть хорошо аппроксимированы в терминах элемента с постоянной фазой (СРЕ)

$$Z(\omega) = R_u + \frac{1}{B} (i\omega)^{-\alpha}, \quad (2)$$

где ω – угловая частота, R_u – некомпенсированное омическое сопротивление, B и α – параметры

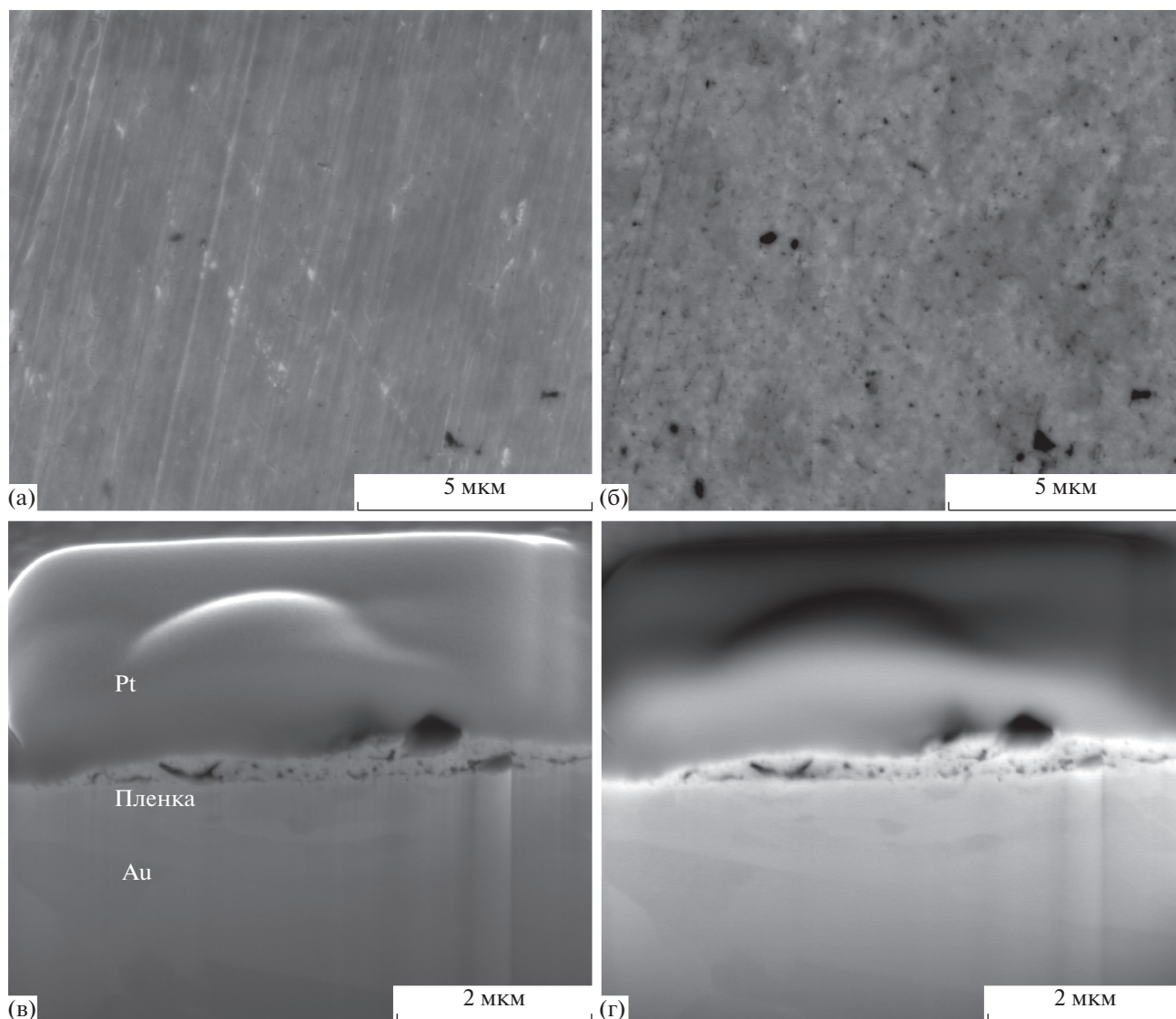


Рис. 4. Изображения СЭМ золотой пластинки, покрытой слоем полимера, полученного из бисфенола А. (а) Изображение СЭМ в режиме вторичных электронов и (б) соответствующие изображения СЭМ с обратным рассеянием, снятые в той же области. Длина горизонтальной белой полосы под изображениями соответствует 5 мкм. Вторичное электронное изображение СЭМ поперечного сечения, выполненное методом ФИП-фрезерования (в), и соответствующее изображение обратного рассеяния СЭМ (г), полученное в той же области.

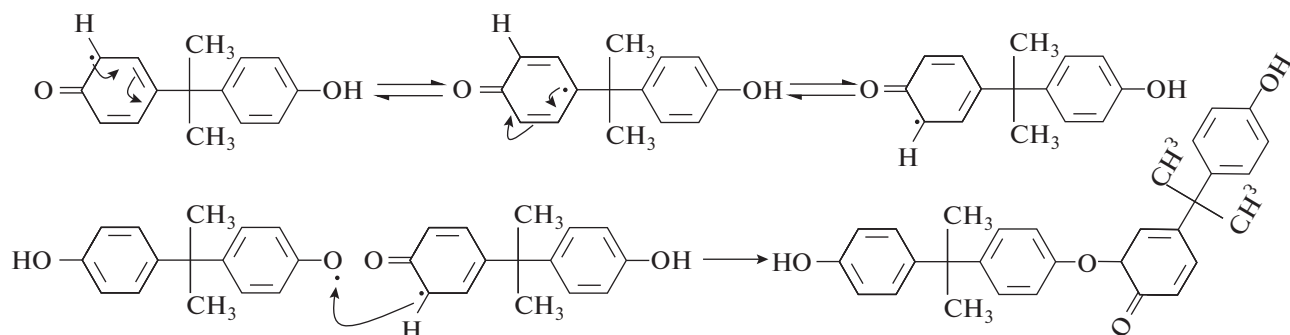
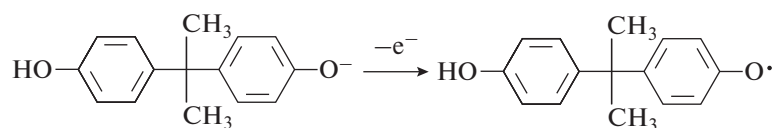
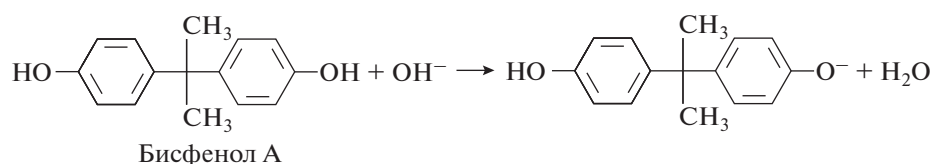
СРЕ, а i – мнимая единица [32]. Как видно на рис. 3, (зависящие от частоты) емкости электрода Au (с полимерным покрытием) | 0.1 М NaClO₄ несколько ниже, чем у электрода Au | 0.1 М NaClO₄, и это позволяет предположить, что полимер электрохимически неактивен при приложенных потенциалах [32, 34–36]. Кроме того, частотная зависимость емкости сильнее в случае модифицированного полимером электрода, особенно при $E = 0.3$ В относительно НКЭ. В соответствии с вышеизложенным все диаграммы допуска сложной плоскости имеют форму “вдавленного полукруга”, но дуги намного более плоские в случае

электрода Au (с полимерным покрытием) | 0.1 М NaClO₄.

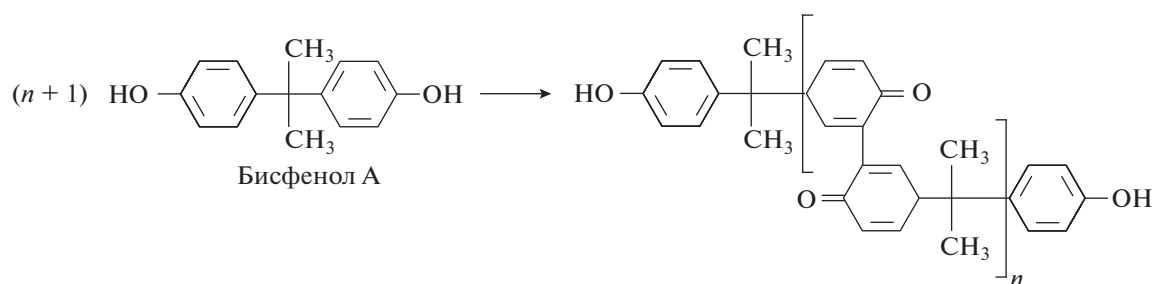
Микрофотографии СЭМ полимерных слоев

Изображения СЭМ полимерной пленки, сформированной на золоте, представлены на рис. 4. На изображениях видно, что поверхность образца относительно гладкая, если не считать небольших отверстий и трещин (см. рис. 4, микрофотография (а)). Микрофотографии в режиме обратного рассеяния электронов (ОРЭ) (т.е. электронов, обратно рассеянных из слоя золота, рис. 4б) показывают, что полимерное покрытие очень

(а)



(б)



(в)

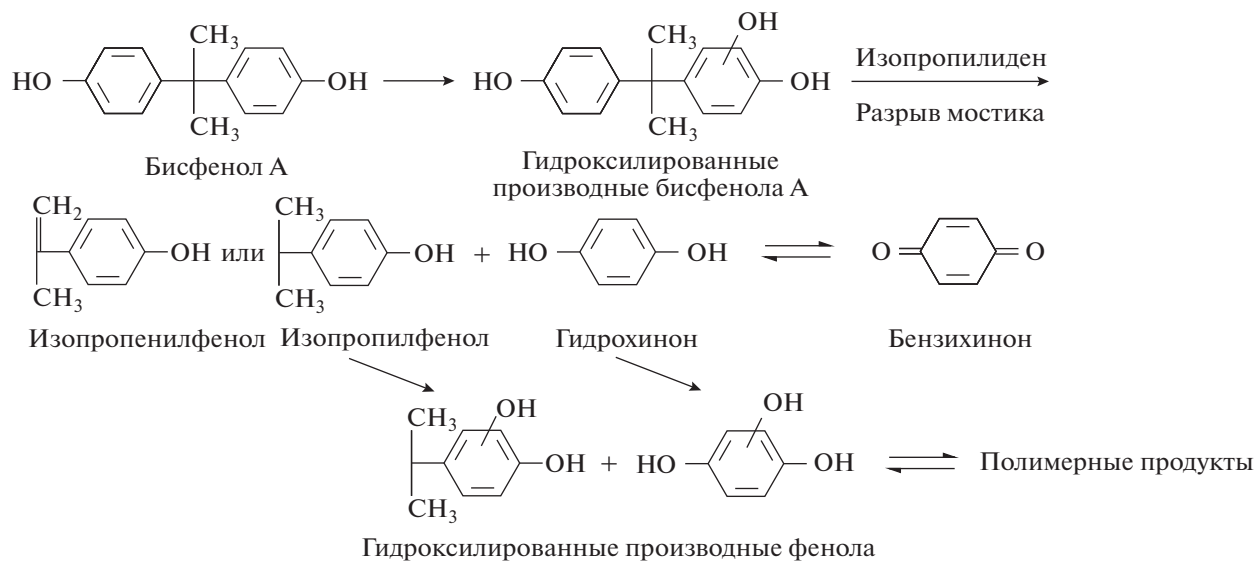


Рис. 5. Предлагаемые механизмы полимеризации, адаптированные из [25] (а), [41, 43] (б), [21] (в).

тонкое [37]. Структура области границы раздела Pt/полимер/Au также была исследована с помощью визуализации поперечного сечения сфокусированного ионного пучка (ФИП). Резание (надрез) ионами Ga производили перпендикулярно поверхности образца. Микрофотографии СЭМ, снятые в поперечном сечении структуры Pt/полимер/Au, показывают высокопористую структуру полимерного слоя (рис. 4, микрофотографии (в) и (г)).

Механизм полимеризации БФА

Число исследований механизма электрополимеризации бисфенола А довольно ограничено, и, насколько нам известно, тщательное кинетическое/механистическое исследование реакционной способности полимеризации БФА на золоте еще не было опубликовано. С другой стороны, окислительная дегградация фенолов, включая БФА в целом, была изучена относительно широко [12, 18–22, 38–42], и это может дать представление о механизме окисления или электрополимеризации БФА на золоте. Тем не менее основные особенности механизма электрополимеризации БФА должны быть очень похожи на механизм электрополимеризации замещенных фенолов.

На рис. 5 представлены три различные (весьма гипотетические) схемы (все взяты из литературы [21, 25, 41, 43]). Пусть параметр x_e будет долей заряда, которую каждая мономерная единица разделяет в процессе окисления/полимеризации, например $x_e = 2$, если для образования олигомера или полимера необходимы 2 электрона на мономер. По схеме электроокисления БФА схема (а) на рис. 5), $x_e = 1$ для процесса димеризации. Следовательно, $x_e = 1$ для “всего” процесса, если механизм процесса полимеризации следует, по существу, тем же путем. Схема (б) на рис. 5 является довольно упрощенной и, очевидно, не отражает сложность процесса полимеризации. В этом случае полимеризация происходит путем образования связей С–С между бензольными кольцами и окисления 4-гидроксифенильных колец, т.е. $x_e = 2$.

При электрохимическом окислении фенольных соединений, в том числе БФА, было выявлено несколько ароматических промежуточных веществ, включая гидроксильированные БФА и производные фенола, такие как гидрохинон и бензохинон [12, 21, 39]. Накопление производных гидроксильированного фенола может привести к образованию полимера. Однако, согласно [21], ароматическая полимеризация на различных материалах анода может быть обратимой реакцией. Тем не менее, если разложение мономера также происходит параллельно с процессом полимеризации, это может значительно повлиять (фактически, увеличить) (кажущееся) значение параметра x .

В экспериментах, о которых сообщается в настоящем исследовании, оценочное значение x (с использованием ЭКМ и вольтамперометрических данных) составляет около 3. Это может указывать на то, что полимеризация и разложение мономера БФА могут происходить одновременно во время его электрохимического окисления.

ВЫВОДЫ

Согласно литературным источникам электрохимическое окисление фенольных соединений, в том числе бисфенола А, часто вызывает инактивацию различных электродов путем осаждения электрополимеризованных пленок. В этом исследовании подобное поведение наблюдалось в золоте |0.1 М перхлорат натрия + 100 ч/млн в системе БФА, что ставит под сомнение ранее высказанное предположение об отсутствии пика окисления для БФА на чистом Au. Измерения *in situ* были выполнены с использованием электрохимических кварцевых микровесов (ЭКМ) в сочетании с циклической вольтамперометрией для контроля изменений поверхности.

Рассмотренные выше экспериментальные результаты подтверждают механистическую картину, согласно которой при циклировании потенциала электрода на поверхности электрода образуется сильно прилипающий тонкий полимерный слой. Измерения импеданса показывают, что полимер практически электрохимически неактивен при приложенных потенциалах. Согласно изображениям СЭМ, поверхность полимерного слоя довольно гладкая, за исключением мелких отверстий и трещин. Результаты настоящего исследования предполагают, что полимеризация и разложение мономера БФА могут происходить одновременно, и покрытие снижает электрокаталитическую активность электрода. Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования, чтобы окончательно прояснить эти моменты и выявить механизм процесса полимеризации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящая работа выполнена в рамках Программы повышения квалификации ELTE (1783-3/2018/FEKUTSRAT) при поддержке Новой национальной программы повышения квалификации НКР-18-3 Министерства человеческих ресурсов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят за финансовую поддержку Венгерский фонд научных исследований – ОТКА, Национальное бюро исследований, разработок и инноваций – NKFI (грант № K 129210). Исследование в рамках проекта № VEKOP-2.3.2-16-2017-00013 Г.Г. Ланга поддержали Европейский Союз и Венгрия при финансировании Европейским фондом регионального развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki, A., Sugihara, A., Uchida, K., Sato, T., Ohta, Y., Kats, Y., Watanabe, H., and Iguchi, T., Developmental effects of perinatal exposure to bisphenol-A and diethylstilbestrol on reproductive organs in female mice, *Reprod. Toxicol.*, 2002, vol. 16, p. 107.
2. Kim, H.S., Han, S.Y., Yoo, S.D., Lee, B.M., and Park, K.L., Potential estrogenic effects of bisphenol-A estimated by *in vitro* and *in vivo* combination assays, *J. Toxicol. Sci.*, 2001, vol. 26, p. 111.
3. Rochester, J.R. and Bolden, A.L., Bisphenol S and F Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes, *Environmental Health Perspectives*, 2015, vol. 123, p. 643.
4. Petrovic, M., Eljarrat, E., De Alda, M.L., and Barceló, D., Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: a survey on new monitoring strategies and occurrence data, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, vol. 378, p. 549.
5. EFSA CEF Panel, Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs: Executive summary, *EFSA J.*, 2015, vol. 13, p. 23.
6. Giulivo, M., Lopez de Alda, M., Capri, E., and Barceló, D., Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review, *Environ. Res.*, 2016, vol. 151, p. 251.
7. MSC unanimously agrees that Bisphenol A is an endocrine disruptor <https://echa.europa.eu/-/msc-unanimously-agrees-that-bisphenol-a-is-an-endocrine-disruptor>
8. BPA update: working group to start reviewing new studies, <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/180904>
9. ECHA (European Chemicals Agency) and EFSA (European Food Safety Authority) with the technical support of the Joint Research Centre (JRC), Andersson, N., Arena, M., Auteri, D., Barmaz, S., Grignard, E., Kienzler, A., Lepper, P., Lostia, A.M., Munn, S., Parra Morte, J.M., Pellizzato, F., Tarazona, J., Terron, A., and Van der Linden, S., Guidance for the identification of endocrine disruptors in the context of Regulations (EU) No 528/2012 and (EC) No 1107/2009. *EFSA J.*, 2018, vol. 16, 5311 (p. 1).
10. Rajeshwar, K. and Ibáñez, J.G., *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, New York: Academic Press, 1997.
11. Rudd, E. and Conway, B.E., *Proceedings of Electrochemical Society Symposium on Water Purification by Photocatalytic, Photoelectrochemical Procedures and Electrochemical Procedures*, Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1994, p. 94.
12. Boscolo Boscoletto, A., Gottardi, F., Milan, L., Pannocchia, P., Tartari, V., Tavan, M., Amadelli, R., De Battisti, A., Barbieri, A., Patracchini, D., and Battaglin, G., Electrochemical treatment of bisphenol-A containing wastewaters, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, vol. 24, p. 1052.
13. Matsumoto, K., David B Tiu, B., Kawamura, A., Advincula, R.C., and Miyata, T., QCM sensing of bisphenol A using molecularly imprinted hydrogel/conducting polymer matrix, *Polym. J.*, 2016, vol. 48, p. 525.
14. Gatidou, G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., and Lekkas, T.D., Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2007, vol. 1138, p. 32.
15. Ballesteros-Gomez, A., Rubio, S., and Perez-Bendito, D., Analytical methods for the determination of bisphenol A in food, *J. Chromatogr. A*, 2009, vol. 1216, p. 449.
16. Panizza, M. and Cerisola, G., Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chem. Rev.*, 2009, vol. 109, p. 6541.
17. Dong, X., Qi, X., Liu, N., Yang, Y., and Piao, Y., Direct Electrochemical Detection of Bisphenol A Using a Highly Conductive Graphite Nanoparticle Film Electrode, *Sensors*, 2017, vol. 17, p. 836.
18. Li, X., Cui, Y., Feng, Y., Xie, Z., and Gu, J., Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation on phenol on different electrodes, *Water Res.*, 2005 vol. 39, p. 1972.
19. Mengoli, G. and Musiani, M.M., Protective coatings on iron by anodic oxidation of phenols in oxalic acid medium, *Electrochim. Acta*, 1986, vol. 31, p. 201.
20. Kuramitz, H., Nakata, Y., Kawasaki, M., and Tanaka, S., Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode, *Chemosphere*, 2001, vol. 45, p. 37.
21. Cui, Y., Li, X., and Chen, G., Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes, *Water Res.*, 2009, vol. 43, p. 1968.
22. Obirai, J., Bedioui, F., and Nyokong, T., Electro-oxidation of phenol and its derivatives on poly-Ni(OH)TPhPyPc modified vitreous carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 576, p. 323.
23. Agboola, B.O., Ozoemena, K.I., and Nyokong, T., Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: electrocatalytic oxidation of nitrite, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 6470.
24. Agboola, B. and Nyokong, T., Electrocatalytic oxidation of chlorophenols by electropolymerised nickel(II) tetrakis benzylmercapto and dodecylmercapto metallophthalocyanines complexes on gold electrodes, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 5039.
25. Chauke, V., Matemadombo, F., and Nyokong, T., Remarkable sensitivity for detection of bisphenol A on a gold electrode modified with nickel tetraamino phthalocyanine containing Ni–O–Ni bridges, *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 178, p. 180.

26. Zhu, Y., Zhou, C., Yan, X., Yan, Y., and Wang, Q., Aptamer-functionalized nanoporous gold film for high-performance direct electrochemical detection of bisphenol A in human serum, *Anal. Chim. Acta*, 2015, vol. 883, p. 81.
27. Hou, C., Tang, W.X., Zhang, C., Wang, Y.F., and Zhu, N.N., A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferrocene oxide nanoparticles, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 144, p. 324.
28. Piao, Y., Han, D.J., and Seo, T.S., Highly conductive graphite nanoparticle based enzyme biosensor for electrochemical glucose detection, *Sens. Actuators B-Chem.*, 2014, vol. 194, p. 454.
29. Nikoleli, G., Nikolelis, D.P., Tzamtzis, N., and Psaroudakis, N., A Selective Immunosensor for D-dimer Based on Antibody Immobilized on a Graphene Electrode with Incorporated Lipid Films, *Electroanalysis*, 2014, vol. 26, p. 1522.
30. Varmira, K., Saed-Mocheshi, M., and Jalalvand, A.R., Electrochemical sensing and biosensing of bisphenol A and detection of its damage to DNA: A comprehensive review, *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2017, vol. 15, p. 17.
31. Monzo, J., Malewski, Y., Vidal-Iglesias, F.J., Solla-Gullon, J., and Rodriguez, P., Electrochemical Oxidation of Small Organic Molecules on Au Nanoparticles with Preferential Surface Orientation, *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, p. 958.
32. Inzelt, G. and Láng, G.G., *Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*, Weinheim: Wiley, 2010.
33. Zalka, D., Kovács, N., Szekeres, K., Ujvári, M., Vesztergom, S., Eliseeva, S., Kondratiev, V., and Láng, G.G., Determination of the charge transfer resistance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified electrodes immediately after overoxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 321.
34. Inzelt, G. and Láng, G., Impedance analysis of poly(tetracyanoquinodimethane) electrodes: effect of electrolyte concentration and temperature, *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, p. 1355.
35. Szekeres, K.J., Hegedüs, K., Ujvári, M., Láng, G.G., Investigation of the electrochemical properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films electrodeposited from aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 826, p. 16.
36. Inzelt, G., *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.
37. Láng, G.G., Ujvári, M., Vesztergom, S., Kondratiev, V., Gubicza, J., and Szekeres, K.J., The Electrochemical Degradation of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Electrodeposited from Aqueous Solutions, *Z. Phys. Chem.*, 2016, vol. 230, p. 1281.
38. Kuramitz, H., Matsushita, M., and Tanaka, S., Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode, *Water Res.*, 2004, vol. 38, p. 2331.
39. Gözmen, B., Oturan, M.A., Oturan, N., and Erbatur, O., Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, p. 3716.
40. Maeda, H., Okada, T., Matsumoto, Y., Katayama, K., Yamauchi, Y., and Ohmori, H., Electrochemical coating with poly(phenylene oxide) films bearing oligoether groups as a tool for elimination of protein adsorption to electrode surface, *Anal. Sci.*, 1999, vol. 15, p. 633.
41. Zhang, J., Li, Q., Chena, M., Li, H., and Xu, Z., Electrochemically monitoring the removal of bisphenol A based on its anodic deposition at an ITO electrode, *Sens. Actuator B Chem*, 2011, vol. 160, p. 784.
42. Pereira, G.F., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., and Biggio, S.N., Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode, *Chem. Engineering J.*, 2012, vol. 198–199, p. 282.
43. Li, Q., Li, H., Zhang, J., and Xu, Z., A novel potentiometric sensor based on electrochemically synthesized polybisphenol A films at an ITO electrode, *Sens. Actuator B Chem.*, 2011, vol. 155, p. 730.