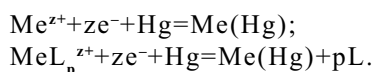


УДК 543.253

*И.Е. Стась, Б.П. Шипунов, В.В. Ермолина*

### Исследование влияния ВЧ-поля на электрохимическую активность тиолов в методе инверсионной вольтамперометрии

Проведение электроконцентрирования определяемого элемента на поверхности индикаторного электрода или в объеме ртутной пленки при воздействии на систему электрод-раствор электромагнитного поля высокой частоты (ВЧ) позволяет существенно повысить эффективность процесса [1, 2]. Возможность увеличения аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА) при определенных для каждого элемента частотах ВЧ-поля была показана нами на примере реакций восстановления простых или комплексных ионов металла [3, 4]:



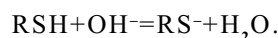
Однако в ИВА для формирования аналитического сигнала используются различные типы реакций, в том числе реакции, связанные с образованием на стадии концентрирования труднорастворимого осадка определяемого аниона с материалом электрода (ртутью, серебром) [5, 6]. Примером подобных методик является определение тиолов. На стадии электролиза ртуть на электроде окисляется и образует с анионами RS<sup>-</sup> малорастворимое соединение тиолят ртути Hg<sub>2</sub>(RS)<sub>2</sub>. Затем при катодной развертке потенциала ртуть из образовавшегося соединения восстанавливается, и регистрируется вольтамперная кривая, имеющая форму пика [7]. Введение в раствор солей Hg(I) [8] позволяет стабилизировать сигнал и повысить чувствительность аналитического определения.

Целью данной работы явилось изучение влияния электромагнитного поля на процессы образования и растворения осадков тиолятов ртути на поверхности индикаторного электрода. За основу была взята методика определения гексантиола методом катодной ИВА, предложенная в [8].

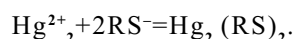
**Экспериментальная часть.** Работа выполнена на полярографе ПУ-1 с использованием двухэлектродной ячейки. Индикаторный электрод – ртутный пленочный, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Контакт электрода сравнения с анализируемым раствором осуществляли при помощи солевого мостика, заполненного фоновым раствором. Деаэрирование

раствора проводили газообразным азотом. Исходные растворы бутан- и пентантиола с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  М готовили растворением навески вещества в 96% этаноле, растворы более низкой концентрации получали путем последовательного разбавления. В качестве фонового электролита использовали 0.1–3 М растворы NaOH. Растворы Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> готовили по методике, описанной в [9]. Электроконцентрирование осадка на электроде проводили в течение 1 мин при потенциале E<sub>э</sub> = –0.3 В (НХСЭ). Вольтамперограммы регистрировали при катодной развертке потенциала со скоростью 60 мВ/с. Конструкция ячейки и методика проведения анализа в ВЧ-поле не отличались от описанных в [1, 2].

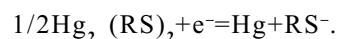
**Результаты и их обсуждение.** Известно, что в щелочных растворах тиолы диссоциируют с образованием тиолят-ионов:



Образующиеся анионы хорошо адсорбируются на поверхности ртутного электрода и реагируют с ионами ртути на его поверхности с образованием труднорастворимого тиолята ртути:



В основе аналитического определения лежит реакция восстановления ртути из адсорбированного на поверхности электрода соединения:



При катодной поляризации индикаторного электрода регистрируется вольтамперограмма, имеющая форму пика [6, 8].

Установлено, что воздействие на электрохимическую ячейку электромагнитного поля изменяет величину и форму пика, а также потенциал пика.

Получены зависимости тока катодного пика восстановления бутан- и пентантиолята ртути от частоты ВЧ-поля в диапазоне 30–200 МГц на фоне 0.1 М NaOH (рис. 1). Концентрация тиолов в растворе составляла  $2 \times 10^{-7}$  М, количе-

ство добавленных ионов ртути 1.2 мкмоль (количество добавленной ртути (I) соответствовало максимальному значению аналитического сигнала). Для бутантиола наблюдалось незначительное увеличение сигнала в интервале частот 30–90 МГц – сигнал возрастал на 10–50%. При воздействии поля частотой 120–200 МГц сигнал уменьшался на 10–15% (рис. 1). Для пентантиола воздействие поля приводило к увеличению сигнала во всем изученном диапазоне частот, причем при частоте  $f=150$  МГц на зависимости наблюдался ярко выраженный максимум. В точке максимума ток пика возрастал в три раза (рис. 1).

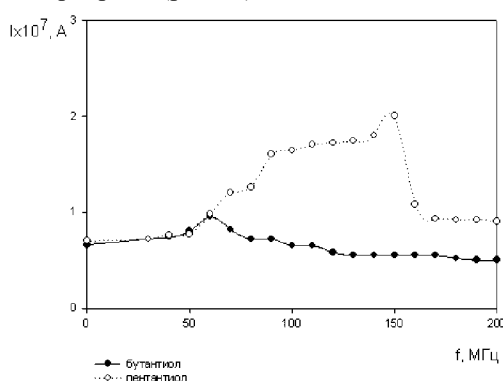


Рис. 1. Зависимость тока катодного пика восстановления бутантиолята и пентантиолята ртути от частоты ВЧ-поля:  $C_{\text{тиола}}=2 \times 10^{-7}$  моль/л,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль, фон 0,1 М NaOH,  $E_э=-0,3$  В,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

Наряду с возрастанием тока пика наблюдалось смещение потенциала пика.

Для бутантиола потенциал пика смещался в сторону более отрицательных значений в интервале частот 30–70 МГц и в сторону положительных значений – при  $f=80-200$  МГц. Для пентантиола сдвиг потенциала пика в интервале 60–200 МГц составил 20–160 мВ (рис. 2).

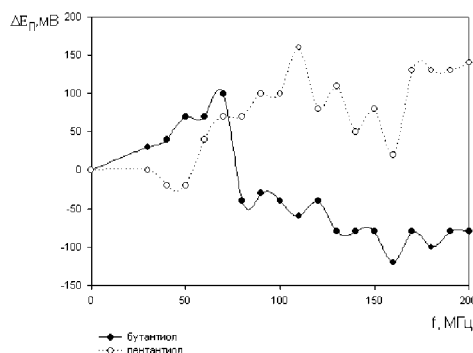


Рис. 2. Зависимость сдвига потенциала пика восстановления бутантиолята и пентантиолята ртути от частоты ВЧ-поля:  $C_{\text{тиола}}=2 \times 10^{-7}$  моль/л,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль, фон 0,1 М NaOH,  $E_э=-0,3$  В,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

В указанном диапазоне частот потенциал пика восстановления пентантиолята становился более отрицательным. При этом максимальное увеличение тока и максимальный сдвиг потенциала наблюдались при разных частотах. Ширина полупика изменялась на 3–4 мВ.

Величина аналитического сигнала значительно зависит от потенциала электролиза  $E_э$ . В случае определения анионов (в том числе галогенид-, сульфид- и тиолят-ионов) зависимость тока пика от  $E_э$  имеет колоколообразную форму, что находит свое объяснение [7, 8]. Нами было проверено, сохраняется ли данная зависимость при воздействии на электрохимическую систему электромагнитного поля. Результаты, представленные на рисунках 3, 4, показывают, что воздействие ВЧ-поля резонансной для каждого тиола частоты не изменяет характера зависимости  $I-E_э$ , однако в случае пентантиола при  $E_э=-0,25$  В ток пика в ВЧ-поле значительно превышает ток пика в его отсутствие. Для бутантиола максимум тока наблюдается при  $E_э=-0,3$  В, и его увеличение в ВЧ-поле выражено не так резко, как в случае пентантиола.

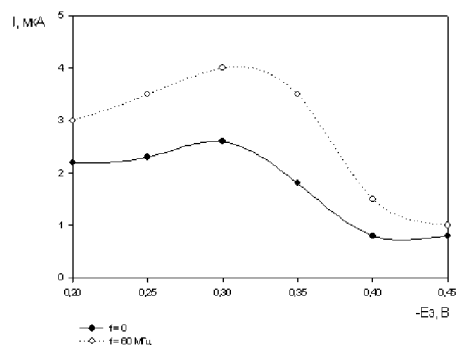


Рис. 3. Зависимость тока катодного пика восстановления бутантиолята ртути от потенциала электролиза в отсутствие поля и при  $f=60$  МГц:  $C_{\text{тиола}}=2 \times 10^{-7}$  моль/л,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль, фон 0,1 М NaOH,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

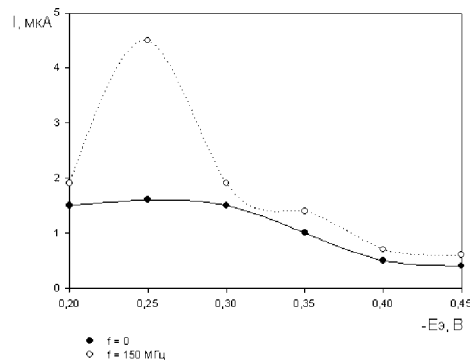


Рис. 4. Зависимость тока катодного пика восстановления пентантиолята ртути от потенциала электролиза в отсутствие поля и при  $f=150$  МГц:  $C_{\text{тиола}}=2 \times 10^{-7}$  моль/л,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль, фон 0,1 М NaOH,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

Существенное влияние на величину аналитического сигнала оказывает концентрация фонового электролита. В [7, 8] приводят данные, согласно которым аналитический сигнал максимален в растворах щелочи довольно высокой концентрации, и рекомендуют использовать в качестве фона 3 М NaOH. Однако наши исследования по воздействию ВЧ-поля на электрохимические процессы показали, что максимальное увеличение тока наблюдается при низких концентрациях фона. Поэтому нами была исследована зависимость величины аналитического сигнала от концентрации фонового электролита. Установлено, что эта зависимость носит сложный характер. При изменении концентрации щелочи от 0.01 до 3 моль/л наблюдалось резкое увеличение тока пика при  $C_{\text{NaOH}}=0.1$  моль/л и  $C_{\text{NaOH}}=1.0$  моль/л. Воздействие ВЧ-поля не изменяло характер зависимости  $I - C_{\text{NaOH}}$ . При концентрации щелочи 0.1 моль/л аналитический сигнал превышал аналогичную величину при всех других концентрациях фона (рис. 5).

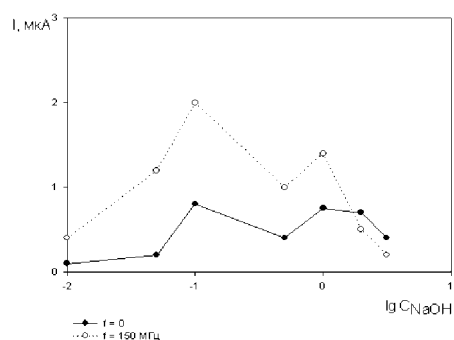


Рис. 5. Зависимость тока катодного пика восстановления пентантиоля ртути от концентрации фонового раствора:  $C_{\text{тиола}}=2 \times 10^{-7}$  моль/л,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль,  $E_э=-0.3$  В,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

Зависимости тока пика восстановления пентантиоля ртути от частоты налагаемого поля, полученные при концентрации фона 1.0 и 3.0 моль/л, не имеют четких максимумов, степень увеличения тока не превышает 50–60%. Для бутантиоля увеличение концентрации фона не изменяет характера частотной зависимости тока пика, лишь степень его увеличения при  $C_{\text{NaOH}}=3.0$  моль/л уменьшается, не превышая 30–40%.

Таким образом, как и в предыдущих экспериментах, эффективность воздействия ВЧ-поля возрастает при снижении концентрации фонового электролита. Однако данная закономерность наблюдается только при снижении концентрации до 0.1 моль/л. При более низких концентрациях фона сигнал и степень его увеличения резко снижаются,

что свидетельствует о более сложном характере процессов с участием тиолов, протекающих в растворе и на границе электрод-раствор, по сравнению с процессами восстановления ионов металлов.

Изучена зависимость тока пика восстановления тиолов ртути от концентрации тиолов в растворе. Показано, что градуировочные графики бутантиоля линейны в интервале  $(0.1 \div 9) \times 10^{-7}$  М в отсутствие поля. При воздействии поля резонансной частоты линейность графика нарушается уже при концентрации тиола  $5 \times 10^{-7}$  М. Для пентантиоля градуировочные графики линейны в интервале  $1 \times 10^{-8} \div 1.6 \times 10^{-6}$  М в отсутствие поля. При  $f=150$  МГц наклон графика заметно увеличивается, а ток пика перестает зависеть от концентрации при ее значении, равном  $1.2 \times 10^{-6}$  М (рис. 6). Наблюдаемые явления, очевидно, связаны с тем, что вследствие увеличения степени диссоциации тиола в растворе под влиянием ВЧ-поля насыщение поверхности ртутного электрода осадком тиолов ртути происходит при более низкой концентрации тиола.

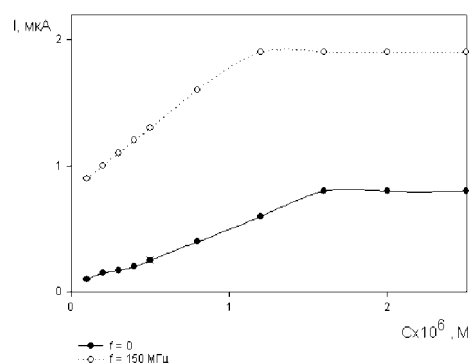


Рис. 6. Зависимость тока катодного пика восстановления пентантиоля ртути от концентрации пентантиоля в растворе в отсутствие поля и при  $f=150$  МГц.  $E_э=-0.3$  В,  $n_{\text{Hg}}=1,2$  мкмоль, фон 0,1 М NaOH,  $t_э=60$  с,  $W=60$  мВ/с

Проведенные нами ранее исследования показали, что вследствие смещения потенциалов пиков определяемых элементов в ВЧ-поле, выраженного в разной степени для разных элементов, подбором соответствующей частоты можно добиться существенного разделения пиков соседних элементов. Пентантиол и бутантиол, несмотря на заметную разницу потенциалов пика ( $\Delta E_p = 230$  мВ), при совместном присутствии в растворе дают суммарный катодный пик. Путем выбора концентрации фона, потенциала электролиза и частоты ВЧ-поля мы пытались разделить их сигналы, однако решить поставленную задачу практически не удалось. Лишь при резонансных для

каждого тиола частотах происходило частичное разделение пиков, недостаточное для их раздельного определения.

Таким образом, полученные в результате исследований данные показали отличие в поведении бутан- и пентантиола, а именно, резонансные частоты, или частоты ВЧ-поля, соответствующие максимальному увеличению аналитического сигнала, составляют 60 и 150 МГц. Поскольку в ранних работах было установлено, что концентрирование электроактивного вещества, содержащего тиолят-ионы, на поверхности ртутного электрода в значительной степени связано с адсорбцией, то состояние д.э.с. на границе электрод-раствор в значительной степени определяется качественным и количественным составом адсорбированных молекул. Учитывая разницу в геометрии (длина радикала, число степеней свободы) и некоторую разницу в электрических свойствах молекул (дипольном моменте и поляризуемости) емкость д.э.с. будет отличаться в сторону увеличения для бутантиола. Поскольку емкость, как известно, связана с частотой собственного резонанса электрохимической системы, поглощение энергии для электрохимических систем, образованных бутан- и пентантиолами, имеет резонансный характер и происходит при разных частотах.

Однако несмотря на адсорбционную природу концентрирования электроактивного вещества на поверхности вследствие наличия в растворе других ионов, способных к адсорбции, на эффективность образования осадка тиолята ртути оказывает влияние наложение на электрод потенциала.

Изменение потенциала пика для бутан- и пентантиолов в разную сторону по отношению к сигналу без ВЧ-поля и тот факт, что для  $C_4H_9SH$  при частотах более 100 МГц ВЧ-поле угнетает аналитический сигнал, можно объяснить, если предположить, что под действием налагаемого поля происходит «шумовая» дезориентация адсорбированных тиолятов и хаотическое, а не ориентационно-регулярное заполнение им поверхности. Поскольку для бутантиола это более вероятно вследствие меньших размеров радикала, наблюдается подавление аналитического сигнала на высоких частотах. А уменьшение коэффициента заполнения поверхности через уравнение Нернста можно однозначно связать с потенциалом через концентрацию.

Кроме того, отличимые без ВЧ-поля потенциалы пика восстановления бутан- ( $-0.90$  В) и пентантиолята ( $-0.67$  В) начинают сбли-

жаться: потенциал пика восстановления  $Hg_2(C_5H_{11}S)_2$  в основном смещается в сторону более отрицательных значений, а потенциал пика восстановления  $Hg_2(C_4H_{11}S)_2$  – в сторону более положительных. В результате при некоторых частотах разность потенциалов пиков уменьшается до 10–20 мВ. Поэтому даже на резонансных для каждого тиола частотах мы не можем с достаточной точностью идентифицировать раздельные аналитические сигналы, поскольку пики накладываются друг на друга. Однако сближение потенциалов пиков способствует более правильному определению суммарного содержания тиолов.

На основе проведенных исследований была выбрана область концентраций фонового электролита, которая обеспечивает максимальный аналитический сигнал без ВЧ-поля. На этой зависимости видны два экстремума при концентрации щелочи 0.1 и 1.0 моль/л. По всей видимости, такое сложное влияние концентрации фонового электролита на сигнал обусловлено несколькими одновременно протекающими процессами, а именно: образованием труднорастворимого оксида ртути, возникновением ионизированной формы тиола, адсорбцией гидроксил-ионов и адсорбцией тиолятов ртути. С одной стороны, увеличение концентрации ионов  $OH^-$  способствует увеличению степени диссоциации тиола и концентрации тиолят-ионов в растворе, а, следовательно, продвижению процесса в сторону реакции образования тиолята ртути, но не на поверхности электрода, а в растворе. С другой стороны, наблюдается конкурирующая адсорбция тиолятов и ионов  $OH^-$  на поверхности электрода. Увеличение концентрации гидроксил-ионов на поверхности электрода уменьшает коэффициент ее заполнения тиолятами, а соответственно и количество адсорбированного электроактивного вещества. Поскольку процессы направлены навстречу друг другу, мы имеем экстремальную функцию.

Таким образом, проведенные исследования показали, что механизм концентрирования при вольтамперометрическом анализе тиолов носит явно выраженный адсорбционный характер. Действие ВЧ-поля заключается в изменении степени заполнения тиолятами различной природы поверхности электрода вследствие двух процессов: разориентации молекул тиолятов и конкурирующей с ней полевой десорбции гидроксил-ионов. Невозможность раздельного определения тиолов связана с недостаточной специфичностью ртутной поверхности как адсорбента.

## Литература

1. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. Вып. 4.
2. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб высокочастотным электромагнитным полем // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. №7.
3. Стась И.Е., Брамин В.А., Каплин А.А. Применение ВЧ-поля в инверсионно-вольтамперометрическом анализе // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1988.
4. Брамин В.А., Стась И.Е. Вольтамперометрическое определение комплексных ионов в ВЧ-поле // Нестационарные электрохимические процессы: Тез. докл. регион. конф. Барнаул, 1989.
5. Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н., Тарасова В.А. Инверсионная вольтамперометрия сульфид-иона на серебряном механически обновляемом электроде // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. Вып. 6.
6. Анисимова Л.С., Катюхин В.Е. Инверсионное вольтамперометрическое определение диалкилсульфидов // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. Вып. 9.
7. Анисимова Л.С., Катюхин В.Е. Определение органических соединений серы методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. Вып. 1.
8. Лейтес Е.А., Медведева И.А. Изучение влияния ионов ртути (I, II) на определение гексантиола методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. Вып. 6.
9. Корослелев Т.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М., 1977.
10. Стась И.Е., Лейтес Е.А., Шипунов Б.П., Лыкова М.И. Определение суммарного содержания тиолов // Химия растительного сырья. 1997. №3.