

Е.А. Лейтес, В.Е. Катюхин

Инверсионно-вольтамперометрическое поведение тиолов

С целью количественного определения тиолов C_2-C_7 изучено влияние различных параметров системы на величину аналитического сигнала.

Важным фактором при определении тиолов является pH среды, так как при разных pH тиолы могут находиться в ионной или молекулярной формах. Это учитывалось при выборе фонового раствора для количественного анализа тиолов.

В качестве фоновых электролитов исследованы ацетатный буферный раствор (pH=3,8–6,2), 1 М раствор KNO_3 , боратный буферный раствор (pH=9,2), буферный раствор Бриттона-Робинсона в интервале pH (1,81–11,82) и гидроксид натрия в интервале концентраций от 0,1 до 5,0 М.

В кислой и нейтральной средах тиолы практически не диссоциируют и находятся в растворе в молекулярной форме, поэтому использование кислых и нейтральных растворов не позволяет получать воспроизводимые аналитические сигналы, что затрудняет количественный анализ (рис. 1). При использовании слабощелочных фонов также получались размытые, плохо воспроизводимые пики. В щелочных средах, на фоне буферного раствора Бриттона-Робинсона (pH 11,2–11,8) и в 0,1–3,0 М NaOH пики хорошо воспроизводимы и имеют удобную для измерений форму (рис. 2), что связано с полной диссоциацией тиолов и образованием устойчивых в растворе анионов RS^- при $pH \geq 11$: $RSH + OH^- = RS^- + H_2O$. При использовании 0,1–3,0 М растворов NaOH отмечали повышение чувствительности в 1,5 раза по сравнению с буферным раствором Бриттона-Робинсона. При концентрации NaOH более 3,0 М наблюдается незначительное повышение чувствительности (в 1,3 раза) по сравнению с 3,0 М NaOH, что можно объяснить дальнейшим увеличением степени диссоциации тиолов. На основании экспериментальных данных выбраны фоновые электролиты для определения тиолов – буферный раствор Бриттона-Робинсона (pH=11,20–11,82) и гидроксид натрия в интервале концентраций 0,1–3,0 М.

Графики зависимости величины катодного тока пика тиола от потенциала электролиза име-

ют широкий размытый максимум (рис. 3, 4). Диапазон потенциалов предэлектролиза – (0,20–0,40) В. При этом величина тока пика восстановления тиолятов ртути достигает максимального значения. Смещение потенциала как в положительную, так и в отрицательную сторону приводит к резкому сниже-

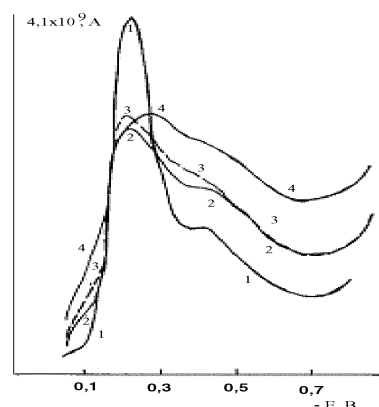


Рис. 1. Вольтамперограммы пентантиола. Фон – раствор Бриттона-Робинсона pH=2,56; $C_{nt} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $E = -0,05$ В; $t_3 = 120$ с; 1 – первая вольтамперограмма; 2, 3, 4 – последующие вольтамперограммы

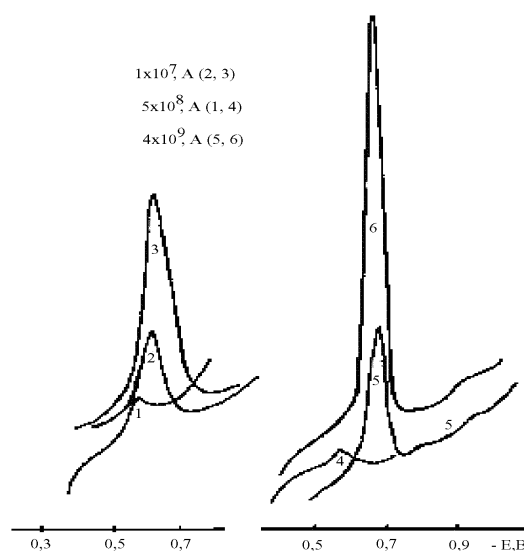


Рис. 2. Вольтамперограммы пентантиола (ПТ) и 2-пропантиола (2-ПТ). Фон – раствор Бриттона-Робинсона pH=11,20; $E = -0,35$ В, 1 – $C_{2-nt} = 3 \cdot 10^{-8}$ М, $t_3 = 120$ с; 2 – $C_{2-nt} = 3 \cdot 10^{-7}$ М, $t_3 = 120$ с; 3 – $C_{2-nt} = 3,7 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 120$ с; 4 – $C_{nt} = 1 \cdot 10^{-9}$ М, $t_3 = 120$ с; 5 – $C_{nt} = 5 \cdot 10^{-7}$ М, $t_3 = 300$ с; 6 – $C_{nt} = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $t_3 = 300$ с

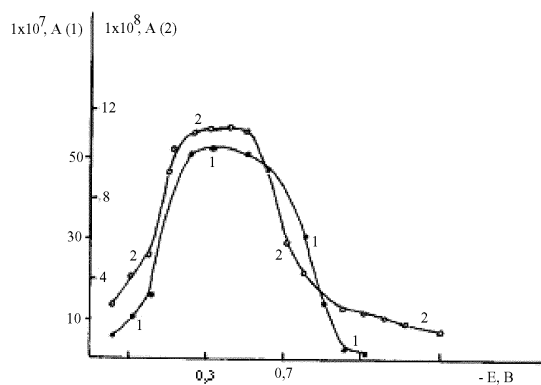


Рис. 3. Зависимость величины катодного тока тиолов от потенциала электролиза.: Фон – буферный раствор Бриттона-Робинсона рН=11,82; 1 – $C_{\text{рт}} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $t_3 = 120 \text{ с}$; 2 – $C_{2\text{-рт}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $t_3 = 60 \text{ с}$

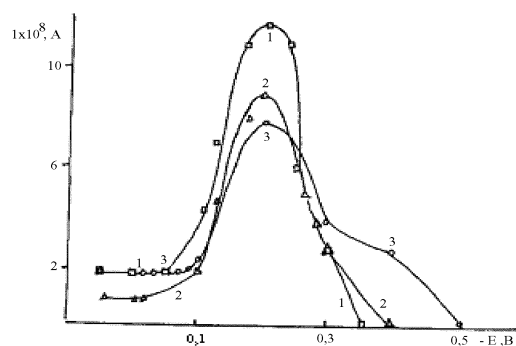


Рис. 4. Зависимость величины катодного тока тиолов от потенциала электролиза. Фон – буферный раствор Бриттона-Робинсона рН=11,82; $t_3 = 60 \text{ с}$; 1 – $C_{\text{рт}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 2 – $C_{\text{рт}} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; 3 – $C_{\text{рт}} = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

нию регистрируемого тока пика и ухудшению воспроизводимости вольтамперных кривых.

При смещении потенциала в положительную сторону наряду с реакцией образования осадка тиолята ртути протекает реакция окисления ртути с электрода. Скорость отвода ионов ртути в раствор, по-видимому, превышает скорость образования тиолята ртути, что приводит к уменьшению величины аналитического сигнала. При сдвиге потенциала в отрицательную область уменьшается способность RS^- ионов к адсорбции, а также начинается растворение образовавшегося тиолята ртути, что приводит к уменьшению величины пика тока. При изменении времени электролиза и концентрации определяемого вещества характер зависимости не изменяется.

При выбранном диапазоне потенциалов электролиза на фонах буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН=11,20–11,82) и 0,1–3,0 М NaOH для разных тиолов изучена зависимость величины пика катодного тока от времени концентрирования (рис. 5).

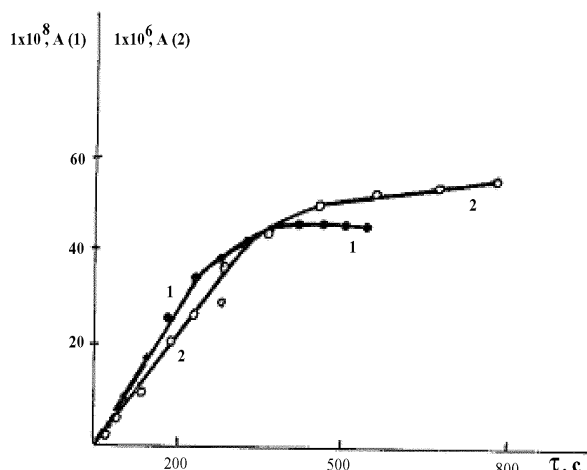


Рис. 5. Зависимость величины пика катодного тока от времени накопления. Фон – раствор Бриттона-Робинсона рН=11,82; $E = -0,35 \text{ В}$; 1 – $C_{2\text{-рт}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 2 – $C_{\text{рт}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Общим для всех зависимостей является линейный рост величины пика катодного тока с увеличением времени накопления до 2–3 мин. При значительном увеличении времени концентрирования величина тока практически не изменяется, достигая предельного значения, что, по-видимому, объясняется заполнением поверхности электрода или установлением равновесия [1].

Для подтверждения адсорбционной природы процесса получены зависимости величины катодного тока от времени концентрирования при разомкнутой цепи. Характер данной зависимости такой же, как и при наложении потенциала, однако при этом величина пика катодного тока в несколько раз меньше. Возможность определения тиолов после накопления при разомкнутой цепи свидетельствует о вкладе адсорбции в процесс накопления.

Для накопления осадка, как правило, достаточно 60–120 с при $E = (0,20\text{--}0,40) \text{ В}$. При работе с более низкими концентрациями ($\approx 10^{-8} \text{ M}$) время электролиза увеличивали до 180–300 с.

Установлена зависимость величины катодных пиков от скорости развертки потенциала. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к возрастанию тока пика.

Полученные зависимости на разных фонах приведены на рисунке 6, из которого видно, что на фоне NaOH разной концентрации при увеличении скорости развертки потенциала до 80 мВ/с высота катодных пиков линейно возрастает. При дальнейшем увеличении скорости развертки (80 мВ/с) повышается

величина остаточного тока, что приводит к искажению формы пиков, ухудшению воспроизводимости.

Аналогичная картина наблюдается для буферных растворов Бриттона-Робинсона, в которых при регистрации вольтамперограмм высота катодных пиков линейно возрастает с увеличением скорости развертки потенциала до 60 мВ/с.

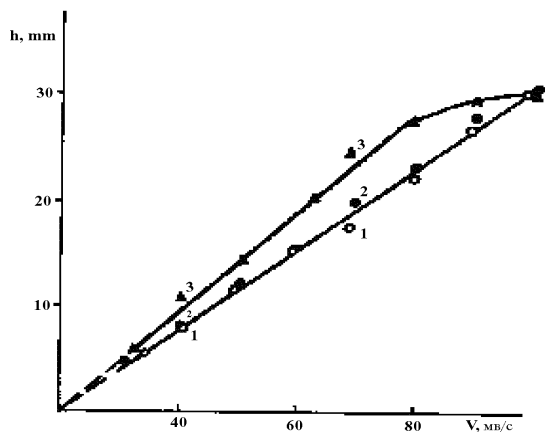


Рис. 6. Зависимость высоты пика гексантиола от скорости развертки потенциала: $E = -0,3$ В, $t_s = 60$ с, $L = 0,25$ А/мм, $C_{гг} = 4,2 \cdot 10^{-6}$ М; 1 – фон 1,0 М NaOH; 2 – фон 0,1 М NaOH; 3 – фон 3,0 М NaOH

Увеличение скорости развертки потенциала приводит также к смещению потенциала катодного пика в более отрицательную область. Так, для гексантиола потенциал катодного пика сдвигается от $-0,52$ В при $V = 10$ мВ/с до $-0,70$ В при $V = 100$ мВ/с на 3М NaOH и от $-0,51$ В при $V = 10$ мВ/с до $-0,67$ В при $V = 100$ мВ/с на 1М NaOH.

Сдвиг потенциала в более отрицательную область может свидетельствовать о затрудне-

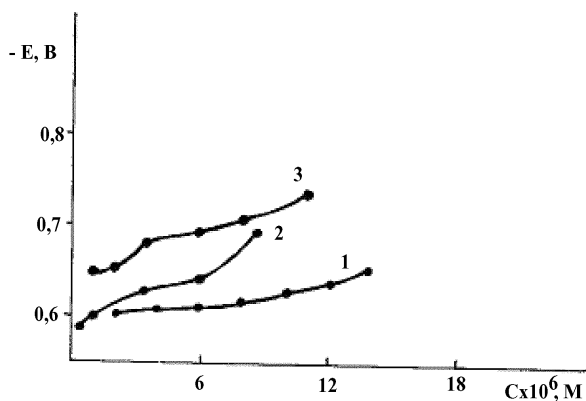


Рис. 7. Зависимость потенциала катодного пика тиолов ртути от концентрации тиолов. Фон – буферный раствор Бриттона-Робинсона pH=11,82; $V = 60$ мВ/с; 1 – бутантиол, $t_s = 60$ с; 2 – 2-пропантиол, $t_s = 120$ с; 3 – пентантиол, $t_s = 120$ с

нии процесса восстановления накопленных осадков, поэтому при выборе скорости развертки это необходимо учитывать.

Диапазон скорости развертки потенциала составляет 60–80 мВ/с.

В ходе эксперимента установлено, что потенциал катодного пика незначительно смещается в более отрицательную область при увеличении концентрации тиола. Данная зависимость для разных тиолов представлена на рисунке 7.

Это может быть связано с образованием большего количества концентрата на электроде за время электролиза и, соответственно, более затрудненным его растворением. Потенциалы пиков алкантиолов $C_2 - C_7$ находятся в пределах $- (0,58 - 0,73)$ В. Чем длиннее углеводородная цепь алкантиола, тем более отрицателен потенциал пика, что, очевидно, зависит от произведения растворимости соответствующих тиолов ртути.

Зависимости величины катодного тока восстановления тиолов ртути от концентрации тиолов на разных фонах с накоплением при разомкнутой цепи и при наложении потенциала приведены на рисунке 8. Линейность градуировочных графиков указывает на то, что тиолы с концентрацией 10^{-6} М можно определять как при наложении потенциала, так и без него. Однако, сравнивая зависимости 2 и 4 на этом ри-

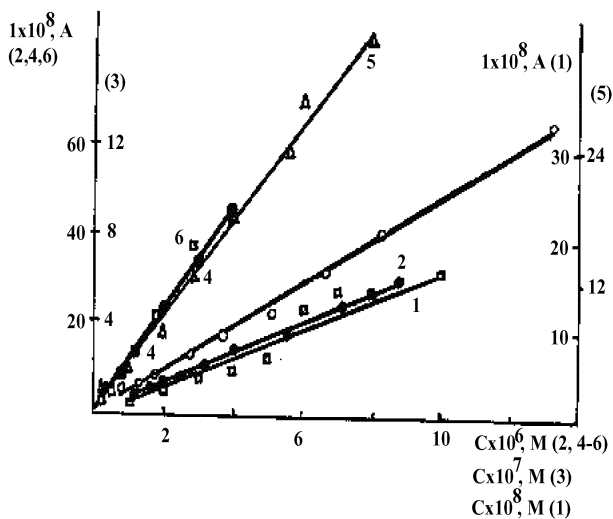


Рис. 8. Зависимость величины катодного тока от концентрации тиолов. Фон – раствор Бриттона-Робинсона pH=11,82 (1, 3, 5, 6) и 3 М NaOH (2, 4); 1 – 2-ПТ, $E = -0,35$ В; $t_s = 120$ с; 2 – 2-ПТ, $t_s = 120$ с при разомкнутой цепи; 3 – ПТ, $E = -0,4$ В; $t_s = 300$ с; 4 – 2-ПТ, $E = -0,4$ В; $t_s = 120$ с; 5 – БТ, $E = -0,2$ В; $t_s = 60$ с; 6 – ПТ, $E = -0,4$ В; $t_s = 300$ с

сунке, полученные в равных условиях, можно убедиться, что при накоплении с наложением потенциала величина тока катодного пика приблизительно в 3 раза больше. Это может указывать на то, что концентрирование лучше проводить при потенциале максимальной адсорбции [2, с. 182; 3]. Отклонение от линейности установлено для всех тиолов при достаточно больших концентрациях $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М, что, очевидно, является следствием полного заполнения поверхности электрода. Установлено влияние температуры на определение тиолов. При повышении температуры с 18 до 25 °С

сигнал увеличивался в 1,2–1,5 раза и при повышении до 35 °С – в 1,7–2,3 раза, что, вероятно, связано с увеличением скорости образования малорастворимого соединения за время электролиза.

Таким образом, выбранные условия, а именно: щелочные фоны – буферные растворы Бриттона-Робинсона (рН 11,20–11,82) и 0,1–3,0 М NaOH, диапазон потенциалов –(0,20–0,40) В, скорость развертки потенциала – 60–80 мВ/с и время электролиза – 60–120 с позволяют определять алкантиолы C₂–C₇ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-9}$ – $5,0 \cdot 10^{-5}$ М [4, с. 134].

Литература

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М., 1988.
2. Основы аналитической химии. Кн. 2: Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 1996.
3. Будников Г.К. Современное состояние и тенденции в развитии вольтамперометрии органических соединений // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41. №10.
4. Лейтес Е.А. Определение этан-, бутан- и пентантиолов в воде методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. III Всесоюзной конф. по электрохим. методам анализа. ЭМА-89. Томск, 1989.