

*Е.А. Лейтес***Определение тиолов методом инверсионной вольтамперометрии**

Современный уровень требований, предъявляемый к контролю за качеством окружающей среды, требует создания высокочувствительных и оперативных методик количественного химического анализа токсичных сероорганических веществ.

Основной вклад в загрязнение окружающей среды вносят органические соединения, в том числе соединения серы, которые могут содержаться в воздухе, воде, бытовой и производственной пыли, попадая туда с отходящими газами целлюлозно-бумажных предприятий, нефтегазоперерабатывающей промышленности, сточными водами, продуктами нефтяного происхождения [1, с. 4].

Неприятный запах, которым обладают тиолы (меркаптаны), даже в очень малых концентрациях, с одной стороны, создает дискомфортные условия существования, особенно в воздухе рабочей зоны, а с другой – служит для использования в качестве одоранта бытового газа. Присутствие тиолов обнаруживается органолептически при концентрациях, ниже предельно допустимых (ПДК), в то же время превышение их содержания над уровнем ПДК опасно для здоровья человека и требует постоянного контроля [2].

Низшие тиолы обнаружены в составе летучих компонентов запахов многих пищевых продуктов. Определение этих соединений позволит своевременно оценить качество продуктов [3].

Традиционно для анализа объектов окружающей среды применяют хроматографические методы. Эти методы незаменимы в тех случаях, когда нужно строго идентифицировать искомое вещество или определить несколько веществ. К недостаткам метода следует отнести трудоемкость, сложную подготовку образца, длительное проведение анализа, высокие требования к квалификации персонала и высокую стоимость оборудования. Техническая оснащенность хроматографических методов постоянно совершенствуется, что увеличивает их чувствительность, точность и в то же время стоимость соответствующего оборудования. Приходится признать, что хроматографические методы мало пригодны для массовых анализов и оперативного контроля [4, с. 18]. Рас-

смотрение других методов анализа показывает, что в большинстве случаев электрохимические методы менее чувствительны к влиянию основы, чем оптические методы, при гораздо более высокой воспроизводимости и правильности результатов. Инверсионная вольтамперометрия выгодно отличается от других методов анализа простотой аппаратного и методического оформления, малой величиной пробы при сохранении достаточной чувствительности определения [5].

Задачей исследования являлась разработка экспрессных методик определения тиолов методом инверсионной вольтамперометрии. Для разработки методик количественного химического анализа тиолов ранее нами исследовано электрохимическое поведение тиолов [6].

**Экспериментальная часть.** Измерения проводили на полярографе ПУ-1 и РА-2 с двухэлектродной системой измерений. Перемешивание раствора и удаление кислорода осуществляли газообразным азотом.

Стандартные растворы тиолов готовили растворением навески вещества в 96% этаноле.

При выборе индикаторного электрода изучены электродные процессы с участием серебряного, висмутового и нескольких разновидностей ртутных электродов, так как именно эти металлы образуют наименее растворимые соединения с серосодержащими веществами ( $K_s \text{Ag}_2\text{S} = 6,3 \cdot 10^{-50}$ ;  $K_s \text{HgS} = 1,6 \cdot 10^{-52}$ ;  $K_s \text{Bi}_2\text{S}_3 = 1 \cdot 10^{-97}$ ) [7].

На серебряном электроде чувствительность определений недостаточно высока. Висмутовые электроды готовили различными способами из имеющегося висмута (в крошке). При этом висмут подвергали плавлению под вакуумом и впаивали в трубки из полимерных и стеклянных материалов. Получить висмутовый электрод, сравнимый по характеристикам с ртутно-пленочным электродом, в имеющихся условиях не удалось, так как висмутовые электроды имели большой остаточный ток.

Рассмотрена возможность использования ртутно-стеклоуглеродного электрода (аналог ртутно-графитного «in situ»). Использование этого электрода обеспечило хорошую воспроизводимую результатов, но несколько меньшую чувствительность определений, чем у ртутно-пленочного электрода. Применение это-

го электрода для определения органических соединений требует более подробного изучения.

Ртутный электрод с выдавливаемой каплей (конструкция В.И. Кулешова) представлял собой впаянный в металлическую трубку серебряный диск с тонким отверстием посередине. Трубка заполнялась ртутью, и поршнем специальной конструкции капля выдавливалась на серебряный диск. Удобство данной конструкции состоит в том, что поверхность электрода при необходимости легко очищалась от накопленных осадков. Чувствительность определения сероорганических соединений на таких электродах также ниже, чем на ртутно-пленочном. Поскольку задача состояла в разработке высокочувствительных методик определения токсичных сероорганических веществ, то этим параметром и руководствовались при выборе индикаторного электрода.

Таким образом, для определения сероорганических соединений выбран ртутно-пленочный электрод двух видов: торцевой ( $S = 0,3 \text{ см}^2$ ) и игольчатый на серебряной подложке ( $S = 0,10 \pm 0,25 \text{ см}^2$ ;  $m_{\text{Hg}} = (1 - 4) \cdot 10^{-3} \text{ г}$ ). В качестве электрода сравнения применяли каломельный и хлоридсеребряный электроды. Индикаторный электрод и электрод сравнения разделялись солевыми мостами, заполненными фоновыми растворами электролитов.

При разработке методик необходимо учитывать взаимное влияние компонентов. В работе [8] отмечено мешающее влияние  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  ионов, являющихся полярографически активными в условиях проведения анализа, на инверсионно-вольтамперометрическое определение ряда сероорганических соединений. К таким ионам можно отнести также и сульфат-ион.

В результате адсорбции перечисленных анионов на поверхности ртути может протекать взаимодействие этих анионов с ионами ртути с образованием малорастворимых соединений. Образование галогенидов ртути препятствует определению тиолов в растворе.

Потенциалы восстановления сульфата и галогенидов ртути положительнее [8], чем потенциалы восстановления тиолов ртути, а потенциал восстановления сульфида ртути ( $E = - (0,75 - 0,80) \text{ В}$ ) отрицательнее. В связи с этим мешающее влияние  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  может проявиться только на стадии образования осадка, а в присутствии в растворе ионов  $\text{S}^{2-}$  — также и на стадии растворения осадка.

Экспериментально установлено, что на определение тиолов не влияют 30-кратные количества иодид-ионов, 50-кратные количества бромид-ионов и 60-кратные количества хло-

рид-ионов. При 100-кратном количестве этих ионов высота катодного пика тока уменьшается примерно в два раза. 130-кратное количество  $\text{SO}_4^{2-}$  не мешает определению тиолов, что связано с достаточно хорошей растворимостью сульфатов и отсутствием у этих ионов специфической адсорбции.

Нами сделан вывод о том, что с уменьшением растворимости соединения  $\text{Hg}_2\text{A}_2$  увеличивается его мешающее влияние на определение тиолов.  $\text{Hg}_2\text{S}_4$  обладает наибольшей растворимостью, следовательно, не оказывает значительного влияния на величину аналитического сигнала определяемых веществ, чего не наблюдается для галогенид-ионов.

При оценке мешающего влияния  $\text{S}^{2-}$  на вольтамперограмме, кроме катодного пика тока восстановления тиолята ртути, регистрировали более отрицательный пик восстановления сульфида ртути. При соотношении  $\text{S}^{2-}$  и, например, гексантиола (ГТ) 1:1 в растворе на вольтамперограмме высота пика тока сульфида превышала высоту катодного пика тока гексантиолята ртути. Установлено, что при 9-кратном количестве  $\text{S}^{2-}$  пик тока гексантиолята ртути не регистрируется, что связано с образованием на поверхности электрода преимущественно менее растворимого сульфида ртути ( $K_{\text{S,Hg}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-47}$ ,  $K_{\text{S,(C}_6\text{H}_{13}\text{S)}_2\text{Hg}_2} = 7,4 \cdot 10^{-36}$ ), растворение которого препятствует регистрации катодных пиков определяемого вещества.

Поскольку в промышленных стоках содержание тяжелых металлов велико, нами изучено их влияние на определение сероорганических веществ.

Установлено, что стократные количества  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  не мешают определению анализируемых сероорганических соединений.

50-кратное количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не влияет на величину катодного тока пика тиолов. Ионы меди (II) в 100-кратном количестве в 2 раза уменьшают величину катодного тока пика тиолов (рис. 1). Такое поведение может быть объяснено протеканием конкурирующей реакции образования комплекса меди (I):  $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{RS}^- = 2 \text{CuRS} + \text{RSSR}$  [9].

Подход к выбору фоновых электролитов рассмотрен в [6]. Нами установлено, что увеличение концентрации фонового электролита приводит к возрастанию величины пика катодного тока (рис. 2 зависимости 1–3).

На этом же рисунке на примере гексантиола показано, что градуировочные графики линейны в широком диапазоне концентраций (зависимости 3–5). Это подтверждает возможность аналитического определения тиолов ме-

Условия определения тиолов на ртутно-пленочном электроде ( $P = 0,95$ ).

Определяемый компонент	Фон	$-E_{\text{э}}, \text{В}$	$-E_{\text{п}}, \text{В}$	$\tau$ мин.	$n$	$C$ моль/л	$S_{\text{т}}$
н-этантиол	Буф.р-р Бриттона-Робинсона (рН 11,82)	0,40	0,58	2	6	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,05
		0,40	0,58	2	4	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,12
		0,40	0,58	7	4	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,04
		0,40	0,58	7	4	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,06
		0,40	0,58	7	4	$6,9 \cdot 10^{-6}$	0,08
2-пропантиол	Буф.р-р Бриттона-Робинсона (рН 11,82)	0,40	0,63	1	10	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,09
		0,30	0,63	1	10	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,11
		0,25	0,63	1	7	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,08
		–	б/пт	2	4	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,19
		0,40	0,63	7	6	$4,9 \cdot 10^{-7}$	0,08
	0,2 М NaOH	0,35	0,65	2	6	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,09
		0,35	0,59	2	9	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,30
		0,35	0,59	2	9	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,21
		0,35	0,65	7	5	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,10
		0,35	0,65	7	5	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,12
н-бутантиол	Буф.р-р Бриттона-Робинсона (рН 11,82)	0,20	0,65	1	3	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,10
		0,20	0,65	1	3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,07
		0,20	0,65	1	4	$3,2 \cdot 10^{-8}$	0,20
		0,20	0,65	1	7	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,30
н-пентантиол	0,2 М NaOH	0,40	0,70	2	4	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,24
		0,40	0,70	3	9	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,11
	Буф.р-р Бриттона-Робинсона (рН 11,82)	0,40	0,68	2	6	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,28
		0,40	0,68	2	6	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,13
		0,35	0,69	2	5	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,21
		0,35	0,68	2	7	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,18
		0,35	0,65	2	6	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,14
		0,35	0,60	2	10	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,20
н-гексантиол	3 М NaOH	0,30	0,70	1	5	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,13
		0,30	0,70	1	5	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,07
		0,30	0,70	1	5	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,14
		0,30	0,70	1	5	$3,9 \cdot 10^{-8}$	0,21
		0,30	0,70	1	5	$6,0 \cdot 10^{-9}$	0,33
н-гептантиол	3 М NaOH	0,35	0,73	1	6	$4,0 \cdot 10^{-7}$	0,12
		0,35	0,73	1	6	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,14

тодом ИВ. Отклонение от линейности (зависимость б) установлено для всех тиолов при достаточно высоких концентрациях  $\sim 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4} \text{М}$ , что связано с полным заполнением поверхности электрода.

Таким образом, выбранные условия, а именно: щелочные фоны Бриттона-Робинсона (рН 11,20–11,82) и 0,1–3,0 М NaOH, диапазон потенциалов  $-(0,20-0,40) \text{В}$ , скорость развертки потенциала 60–80 мВ/с и время электролиза 60–120 с позволили разработать методику определения каждого из алкантиолов  $C_2-C_7$  в диапазоне концентраций  $(1,1-6,0) \cdot 10^{-9} - 5,0 \cdot 10^{-5} \text{М}$  [10, с. 134].

Воспроизводимость результатов анализа и условия определения тиолов приведены в таб-

лице. Из таблицы видно, что результаты расчета воспроизводимости результатов анализа для времени электролиза 1–2 мин и 3–7 мин вполне сравнимы, что позволяет сократить время накопления концентрата до 1–2 мин.

Проверку правильности методик проводили методом «введено-найдено». Условием отсутствия систематической погрешности в опытах считали отсутствие статистически значимых расхождений вводимого и найденного количества вещества в пределах случайной погрешности.

Важнейшей характеристикой методик анализа является значение нижней границы определяемых содержаний, под ней понимают наименьшее значение определяемого содержания, нахождение которого возможно с от-

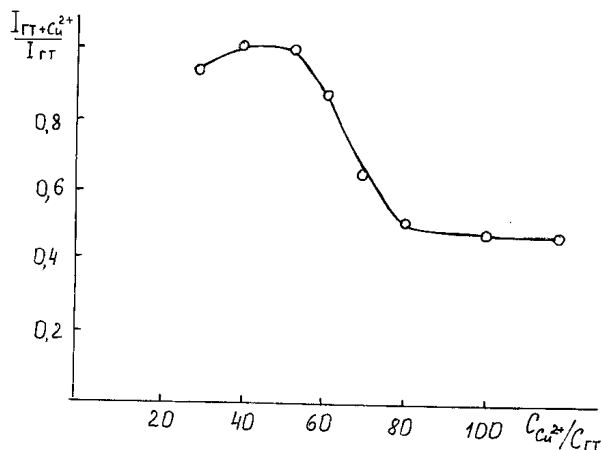


Рис. 1. Влияние избытка ионов меди (II) на величину катодного тока гексантиола. Фон 3,0 М NaOH,  $t_s = 120$  с,  $V = 60$  мВ/с,  $C_{ГТ} = 2 \cdot 10^{-6}$  М

носительным стандартным отклонением 0,33 [11].

На рисунке 3 приведены зависимости относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) от логарифма концентрации для ряда тиолов. Видно, что нижняя граница определяемых содержаний тиолов составляет  $n \cdot 10^{-9}$  М. Нужно отметить ухудшение воспроизводимости при концентрациях больших чем  $5 \cdot 10^{-5}$  М для всех тиолов, что является следствием полного заполнения поверхности электрода. Значение  $5 \cdot 10^{-5}$  М ограничивает диапазон определяемых концентраций тиолов ( $1,1 - 6,0 \cdot 10^{-9}$  М -  $5 \cdot 10^{-5}$  М).

**Методика анализа.** В электролитическую ячейку помещают 5 мл фонового электролита и в течение 5-10 мин пропускают инертный газ для удаления растворенного кислорода. Проверяют чистоту фона, проводя предварительное электрохимическое концентрирование на рабочем электроде при потенциале  $-(0,2-0,4)$  В в течение определенного времени.

Отключив газ фиксируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала от  $-0,30$  В до  $-1,20$  В. Отсутствие аналитических сигналов в этой области свидетельствует о чистоте фонового электролита.

Затем в фон вводят от 0,1 до 2,0 мл анализируемого вещества и тщательно перемешивают инертным газом. На индикаторный электрод подают потенциал предварительного электролиза  $E_s$   $-(0,2 \div 0,4)$  В и в течение заданного времени  $t_s = 60 - 120$  с проводят электроконцентрирование определяемого вещества на электроде. Кривую катодного растворения полученного электрохимического концентрата определяемого вещества с ртутью регистрируют при линейно изменяющемся потенциале со ско-

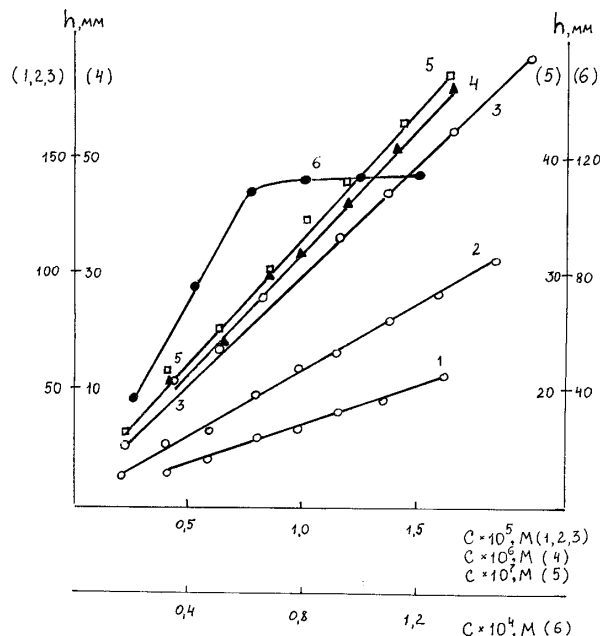


Рис. 2. Зависимость высоты пика катодного тока гексантиоля ртути от концентрации гексантиола.  $E = -0,3$  В;  $t_s = 60$  с (1 - 4),  $t_s = 180$  с (5),  $t_s = 120$  с (6); 1 - фон 0,1 М NaOH; 2 - фон 1,0 М NaOH, 3-6 - фон 3,0 М NaOH

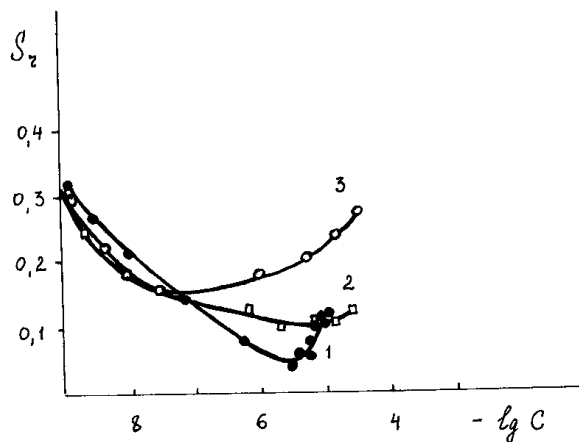


Рис. 3. Зависимость относительного стандартного отклонения от логарифма концентрации тиолов: 1-2-пропантиол; 2 - пентантиол; 3 - этантиол

ростью 50-100 мВ/с. Измерения проводят 3-5 раз до получения воспроизводимых результатов. Содержание вещества определяют методом добавок аттестованных смесей по формуле:

$$C_x = \frac{C_{cr} * V_{cr} * h_x}{(V_{пр} + V_{cr}) * (h_d - h_x)}$$

где  $h_x$  - высота пика определяемого вещества в пробе (мм);

$h_d$  – высота пика определяемого вещества в пробе от добавки стандартного раствора (мм);  
 $C_{ст}$  – концентрация стандартного раствора (М);

$V_{ст}$  – объем стандартного раствора (мл);  
 $V_{пр}$  – объем пробы (мл).

### Литература

1. Беспамятнов Р.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л., 1985.
2. Урджавини Э.Р. Токсикология органических соединений серы. Рига, 1986.
3. Хмельницкий Р.А., Бондаренко М.А. Инструментальные методы определения низших меркаптанов // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. №6.
4. Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. III Всерос. конф. «Экоаналитика-98» / С.А. Еремин. Краснодар, 1998.
5. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М., 1980.
6. Лейтес Е.А., Катюхин В.Е. Инверсионно-вольтамперометрическое поведение тиолов // Известия АГУ. 2001. №1.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1967.
8. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972.
9. Forsman U. Cathodic stripping voltammetry of penicilamine in the absence and presence of cupric ions // J. Electroanal. Chem. 1980. №111.
10. Лейтес Е.А. Определение этан-, бутан- и пентантиолов в воде методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. III Всесоюзной конф. по электрохимическим методам анализа. ЭМА-89. Томск, 1989.
11. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М., 1982.