

Е.А. Лейтес, Н.А. Глухова, И.А. Медведева

Исследование взаимного влияния веществ на определение тиолов и органических сульфидов методом инверсионной вольтамперометрии

Высококочувствительное и оперативное определение токсичных сероорганических веществ составляет важную часть мониторинга окружающей среды. Основной вклад в загрязнение окружающей среды вносят органические соединения, в том числе серосодержащие. Источниками загрязнения тиолами (меркаптанами) и органическими сульфидами являются целлюлозно-бумажная, нефтегазодобывающая и нефтегазоперерабатывающая промышленность, производство битумов, красителей.

В то же время серосодержащие соединения обнаружены в составе пищевых продуктов. Некоторые органические сульфиды используются как лекарственные препараты, красители, в качестве антиокислительных и стабилизирующих добавок к моторным топливам, смазочным маслам, при экстракции благородных металлов.

Таким образом, с одной стороны, широкий спектр применения вышеперечисленных соединений в различных отраслях народного хозяйства, а с другой стороны, та опасность, которую они несут для человека и окружающей среды при превышении предельно допустимых концентраций, требуют наличия экспрессных и высококочувствительных методов контроля их содержания.

Ранее нами исследовано электрохимическое поведение тиолов и органических сульфидов [1–4] и предложены методики их определения в модельных растворах [5, 6].

При разработке методик необходимо учитывать взаимное влияние веществ и ионов, которые могут находиться в анализируемых объектах окружающей среды вместе с определяемым веществом. Мешающее влияние, например, Cl^- , Br^- , I^- и S^{2-} ионов, являющихся полярографически активными в условиях проведения анализа, на инверсионно-вольтамперометрическое определение ряда сероорганических соединений отмечено в литературе [7]. Изучение нами влияния ионов ртути на определение тиолов привело к снижению нижней границы определяемых содержаний этих веществ.

Ранее при оценке мешающего влияния различных ионов на определение пропантиола было замечено, что «добавление в раствор

определенного количества ионов Hg(II) сопровождается ростом примерно на порядок величины катодного тока» [8]. Однако влияние ионов ртути не было использовано для снижения нижней границы определяемых содержаний этих соединений, вероятно потому, что рост величины катодного тока сменялся его падением при увеличении концентрации ионов Hg(II) .

При изучении влияния различных ионов на величину катодного тока обнаружено, что подобный эффект наблюдается и при добавлении ионов Hg(I) к раствору гексантиола. Добавление ионов Hg(I) позволило зарегистрировать пики восстановления гексантиолята при его содержании в растворе $1 \cdot 10^{-12}$ М [9, 10] и тем самым расширить возможности метода инверсионной вольтамперометрии при определении органических веществ на уровне ПДК и ниже. Целью данной работы является сравнительная характеристика взаимного влияния веществ, которые могут находиться в анализируемых объектах в отсутствие и в присутствии ионов ртути.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Электрохимическое поведение тиолов и органических сульфидов изучено на различных фоновых электролитах: буферных растворах Бриттона-Робинсона (рН 1,82–11,98), ацетатном буферном растворе (рН 4,20), растворе нитрата калия, тетрабората натрия (рН 9,18), 1,0–5,0 М NaOH, а также в щелочно-спиртовых растворах 0,5 М NaOH + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96%) и 1М NaOH + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Установлено, что оптимальными фоновыми электролитами, с точки зрения воспроизводимости, как для определения тиолов, так и для определения органических сульфидов являются буферные растворы Бриттона-Робинсона (рН 9,91–11,92), щелочно-спиртовые водные растворы и растворы 0,1–3,0М NaOH. Такое поведение тиолов объясняется тем, что в кислой и нейтральной среде они практически не диссоциируют и находятся в растворе в молекулярной форме. В щелочных средах, на фоне Бриттона-Робинсона, 1,0–3,0М образуются устойчивые анионы RS^- , которые участвуют в электродном процессе. Для тиолов различного строения установлена зависимость потенциа-

лов катодных пиков от рН электролита, что связано со смещением их протолитического равновесия: $\text{RSH} + \text{OH}^- = \text{RS}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Добавление как ионов Hg (II), так и ионов Hg (I) в раствор гексантиола сопровождалось увеличением высоты пика в несколько раз и смещением его потенциала в сторону положительных значений (рис. 1).

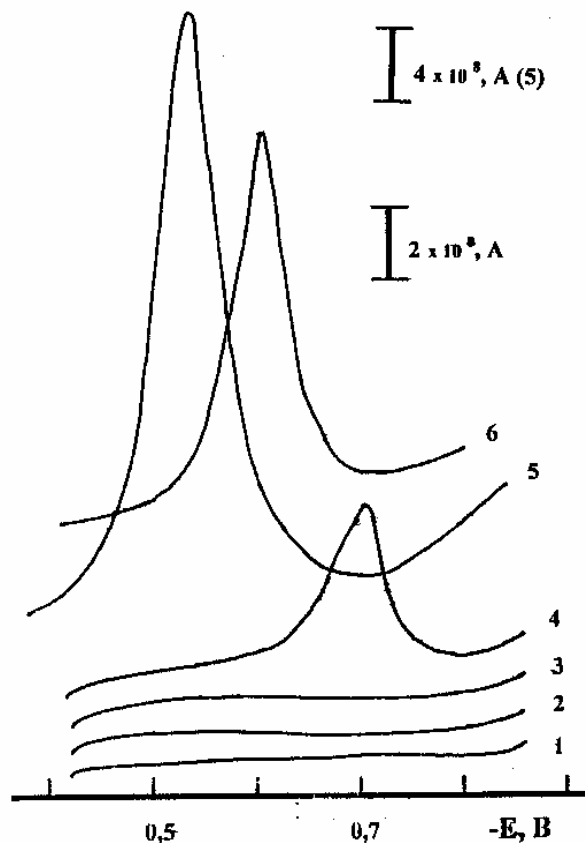


Рис. 1. Вольтамперограммы гексантиола в отсутствие и присутствии Hg(II).

Фон 3,0 М NaOH, $E = -0,3 \text{ В}$,
 $(t_0 = 60 \text{ с}; 1 - \text{фон}; 2 - C_{\text{Hg(Nк3)2}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М},$
 $3 - C_{\text{ГТ}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ М}; 4 - C_{\text{ГТ}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ М};$
 $5 - C_{\text{ГТ}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ М} + C_{\text{Hg(Nк3)2}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М};$
 $6 - C_{\text{ГТ}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ М} + C_{\text{Hg(Nк3)2}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

Без добавления ионов ртути нижняя граница определяемых содержаний гексантиола составляет $6 \cdot 10^{-9} \text{ М}$. Для раствора гексантиола с концентрацией $1 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ пики не регистрировались (кривая 3). Добавление в этот же раствор $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ Hg (II) приводило к появлению четких воспроизводимых пиков тока (кривая 6).

Добавление других ионов, например Cu(II), Pb(II), Co(II), вышеотмеченными эффектами не сопровождалось, что можно объяснить, в случае использования ртутно-пленочного электрода, большей конкурентоспособностью ионов ртути, присутствующих в приэлектродном

пространстве, в образовании комплексов с серосодержащими соединениями [11–13].

При разработке методик необходимо учитывать взаимное влияние веществ и ионов, которые могут находиться в анализируемых объектах окружающей среды вместе с определяемым веществом.

Полярнографически активными в условиях проведения анализа являются галогенид-ионы, сульфат- и сульфид-ион.

Показано, что в отсутствие ионов ртути определению тиолов не мешают 30-кратные количества иодид-ионов, 50-кратные – бромид-ионов, 60-кратные количества хлорид-ионов, 130-кратные количества сульфат-ионов. Пятикратное количество сульфид-иона уменьшает высоту пика определяемого вещества в два раза, а при девятикратном количестве сульфид-иона пик тиола не регистрируется, что связано с образованием на поверхности электрода одновременно менее растворимого сульфида ртути ($K_{\text{с, Hg}_2\text{S}} = 1 \cdot 10^{-47}$, $K_{\text{с, (C}_6\text{H}_{13}\text{S)}_2\text{Hg}_2} = 7,4 \cdot 10^{-36}$), растворение которого препятствует регистрации катодных пиков определяемого вещества. Взаимодействие анионов с ионами ртути с образованием малорастворимых соединений на поверхности ртути может протекать в результате адсорбции перечисленных анионов.

Присутствие ионов ртути приводит к уменьшению мешающего влияния различных ионов на определение гексантиола и таким образом приводит к улучшению метрологических характеристик количественного определения.

Если в отсутствие ионов ртути на величину аналитического сигнала оказывали влияние 30–60-кратные количества Cl^- , Br^- , I^- ионов [6], то в присутствии ионов ртути 100-кратные количества Cl^- , Br^- , I^- ионов практически не оказывали влияния.

Потенциалы восстановления сульфата и галогенидов ртути более положительны [7], чем потенциал восстановления тиолятов ртути, а потенциал восстановления сульфида ртути ($E = -(0,75 - 0,80) \text{ В}$), более отрицателен, поэтому мешающее влияние Cl^- , Br^- , I^- и SO_4^{2-} может проявиться только на стадии образования осадка, а в случае присутствия в растворе ионов S^{2-} также и на стадии растворения осадка.

Влияние сульфат-иона различалось в присутствии ионов Hg (I) и Hg (II). В присутствии ионов Hg (I) влияние SO_4^{2-} было значительно слабее. Пятидесятикратное количество SO_4^{2-} в присутствии ионов Hg (II) уменьшает величину катодного тока тиола приблизительно в 2

раза, в то время как такое же уменьшение высоты пика тиола в присутствии Hg (I) происходит при 500-кратном количестве SO_4^{2-} . Однако даже при таком количестве SO_4^{2-} в растворе в том и другом случае возможно проводить определение тиолов. Сульфат-ион в данных условиях (3 М NaOH, $E_0 = -0,30$ В, $t = 60$ с, $V = 60$ мВ/с) аналитического сигнала не дает.

Сульфид-ион является основным мешающим ионом при анализе тиолов в реальных объектах. В отсутствие ионов ртути на величину аналитического сигнала оказывало влияние 9-кратное количество S^{2-} . Пик растворения сульфида ртути регистрировался при потенциале $-0,80$ В.

Добавление в раствор, содержащий $4 \cdot 10^{-5}$ М S^{2-} , $2 \cdot 10^{-5}$ М ионов Hg (I,II) приводило к уменьшению высоты пика сульфида примерно в три раза.

Присутствие ионов ртути (I,II) приводит к уменьшению мешающего влияния сульфид-ионов. Так, уменьшение высоты пика определяемого тиола наблюдалось в присутствии ионов ртути (II), когда концентрация S^{2-} в 200 раз превышала концентрацию тиола, а в присутствии ионов ртути (I) – в 1000 раз. Следовательно, при анализе проб, содержащих S^{2-} ионы, предпочтительнее определять тиолы в присутствии Hg (I).

Стократные количества ионов цинка, кадмия и свинца не мешают определению тиолов и органических сульфидов. Ионы меди (II) в стократном количестве не мешают определению органических сульфидов, однако в два раза уменьшают величину катодного тока тиолов. Не влияет на высоту катодного пика тиолов 50-кратное количество ионов меди (II). Такое поведение может быть объяснено протеканием конкурирующей реакции образования комплекса меди: $2 \text{Cu}^{2+} + 4\text{RS}^- = 2\text{CuRS} + \text{RSSR}$ [14].

В сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности, сульфат-целлюлозного производства и красильных фабрик содержатся различные органические вещества, влияние которых необходимо учитывать.

В условиях проведения анализа (фон – 3 М NaOH, $E = 0,3$ В, $t_0 = 60$ с, $V = 60$ мВ/с) при добавлении диметилсульфоксида с концентрацией $2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М к фоновому раствору аналитического сигнала не наблюдается. В присутствии нитрата или хлорида ртути (II) пики также не регистрируются. Влияние диметилсульфоксида сказывается в случае определения диметилсульфида в присутствии нитрата

ртути (II), уменьшением величины пика катодного тока в два раза при 100-кратном количестве диметилсульфоксида. При определении диметилсульфида в присутствии хлорида ртути (II) диметилсульфоксид не влияет на аналитический сигнал при 100-кратном количестве.

Взаимное влияние тиолов и диметилсульфида изучено на фоне 3 М NaOH в присутствии хлорида ртути (II).

Показано, что 10-кратные количества тиола уменьшают пик тока диметилсульфида при его концентрации ниже ПДК, тем не менее его количественное определение возможно. В растворе регистрируются два отдельных пика. Вольтамперограммы представлены на рисунке 2.

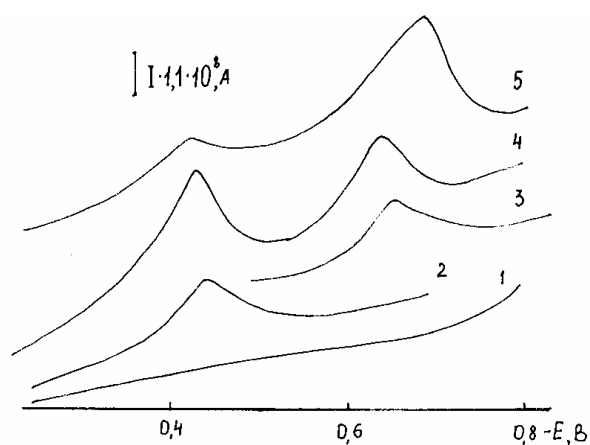


Рис. 2. Вольтамперные кривые диметилсульфида и гексантиола в присутствии $2 \cdot 10^{-5}$ М HgCl₂.

Фон 3,0 М NaOH, $E = -0,2$ В, $t_0 = 60$ с, $V = 60$ мВ/с. 1 – фон; 2 – $C_{\text{ДМС}} = 2 \cdot 10^{-8}$ М; 3 – $C_{\text{ГТ}} = 2 \cdot 10^{-8}$ М; 4 – $C_{\text{ДМС}} = 2 \cdot 10^{-8}$ М + $C_{\text{ГТ}} = 2 \cdot 10^{-8}$ М; 5 – $C_{\text{ДМС}} = 2 \cdot 10^{-8}$ М + $C_{\text{ГТ}} = 2 \cdot 10^{-7}$ М

Стократные количества фенолов, крезолов, карбоновых кислот (муравьиной, уксусной) не влияют на определение тиолов и органических сульфидов.

Результаты анализа модельных растворов представлены в таблицах 1, 2.

Нижняя граница определяемых содержаний гексантиола при $t = 60$ с в присутствии Hg (II) составляет $1 \cdot 10^{-12}$ М, в присутствии же Hg (I) на этом уровне концентраций нижняя граница не достигнута, т.е. возможности данной методики полностью не использованы и при необходимости можно определять более низкие концентрации тиолов в присутствии ионов ртути (I). Поскольку данные были получены только для гексантиола, представляло интерес проверить наличие обнаруженного эффекта и при анализе гомологов, а также

Таблица 1

Результаты определения гексантиола в модельных растворах, содержащих $4 \cdot 10^{-6}$ М Hg (I) ($n = 3$, $P = 0,95$)

Концентрация гексантиола, М		S_r
Введено	Найдено	
$2,0 \cdot 10^{-9}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$	0,06
$8,0 \cdot 10^{-10}$	$(8,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	0,01
$4,0 \cdot 10^{-10}$	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	0,03
$2,0 \cdot 10^{-10}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	0,05
$8,0 \cdot 10^{-11}$	$(8,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$	0,06
$9,0 \cdot 10^{-12}$	$(9,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-12}$	0,12
$1,0 \cdot 10^{-12}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$	0,20

Таблица 2

Результаты определения гексантиола в модельных растворах, содержащих $8 \cdot 10^{-6}$ М Hg (I) ($n = 3$, $P = 0,95$)

Концентрация гексантиола, М		S_r
Введено	Найдено	
$2,0 \cdot 10^{-9}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$	0,04
$8,0 \cdot 10^{-10}$	$(7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	0,01
$4,0 \cdot 10^{-10}$	$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$	0,02
$2,0 \cdot 10^{-10}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$	0,03
$8,0 \cdot 10^{-11}$	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	0,01
$9,0 \cdot 10^{-12}$	$(8,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-12}$	0,15
$1,0 \cdot 10^{-12}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$	0,33

изучить зависимость аналитического сигнала от количества вводимого в раствор нитрата ртути.

В результате проведенных исследований обнаружено увеличение тока восстановления тиолятов ртути для всех изученных соединений ($C_2 - C_7$). Характер зависимости тока пика от вводимого количества нитрата ртути (I) также одинаков, причем на графике имеется максимум, соответствующий содержанию ртути $1 \cdot 10^{-5}$ М.

На основе установленных условий разработаны и апробированы методики определения тиолов и органических сульфидов в поверхностных и сточных водах, сделана их метрологическая оценка.

Таким образом, метод ИВ позволил существенно улучшить метрологические характеристики анализа тиолов и органических сульфидов в природных и сточных водах.

Методика определения тиолов в присутствии ионов Hg (I) или Hg (II).

В чистый кварцевый стаканчик вносят 5 мл фонового раствора NaOH, 1 мл раствора тиола и пропускают азот в течение 8–10 мин. После проведения электролиза в течение 60–120 с при $E_3 = -0,30$ В записывают вольтамперограмму при скорости линейного изменения напряжения 60–80 мВ/с. Добавляют нитрат ртути (I) или нитрат ртути (II), чтобы его концентрация в растворе составила примерно $4 \cdot 10^{-6}$ М и $8 \cdot 10^{-6}$ М соответственно, и регистрируют воспроизводимые пики. Содержание тиола оценивают методом добавок аттестованных смесей. Вместе со стандартным раствором тиола вносят $4 \cdot 10^{-6}$ М нитрата ртути (I) или $8 \cdot 10^{-6}$ М нитрата ртути (II). Различие в концентрации добавок Hg (I) и Hg (II) объясняется их разным молекулярным содержанием и, соответственно, различием в величине аналитического сигнала.

Литература

1. Лейтес Е.А., Катюхин В.Е. Анализ природных вод на содержание серосодержащих соединений методом инверсионной вольтамперометрии // Анализ-90. Современные методы анализа металлов, сплавов, объектов окружающей среды: Тез. докл. Всесоюз. конф. Ижевск, 1990. Ч. 1.
2. Лейтес Е.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение сероорганических соединений в природных объектах // Аналитика Сибири-90: Тез. докл. III регион. конф. Иркутск, 1990. Ч. 2.
3. Leytes E.A., Anisimova L.S., Katyukhin V.E., Medvedeva I.A., Prokopenko O.G. Cathode inversion voltamperometry of thiols and organic sulfides // International congress on Anal.Chem. Moscow, 1997. V. 2
4. Лейтес Е.А., Катюхин В.Е. Инверсионно-вольтамперометрическое поведение тиолов // Известия АлтГУ. 2003. №3.
5. Лейтес Е.А., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е. Определение органических сульфидов методом инверсионной вольтамперометрии // Известия АлтГУ. 1998. №1.
6. Лейтес Е.А. Определение тиолов методом инверсионной вольтамперометрии // Известия АГУ. 2002. №3.
7. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М., 1972.
8. Анисимова Л.С. / Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1984.
9. Leites E.A., Gluhova N.A., Medvedeva I.A. The influence of electroactive addition of determination of sulfur-containing compounds by cathodic stripping voltammetry / International conf. «Asianalys – V». Xiamen.China, 1999.
10. Лейтес Е.А., Медведева И.А. Изучение влияния ионов ртути (I, II) на определение гексантиола методом инверсионной вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. 1999. №6.
11. Пирсон Р. // Успехи химии. 1971. Т. 40. №7.
12. Hiratsuka Kazuya, Oba Yoshihiro, Hattori Mitsuo and oth. // Popapography, Rev. Polarogr. 1978. V. 24. №1-6.
13. Гороховская В.И., Бибик О.В. // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1971. №46.
14. Forsman U. Cathodic stripping voltammetry of penicilamine in the absence and presence of cupric ions // J. Electroanal. Chem. 1980. №111.