РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) 2 613 053 (13) C1

(51) МПК
G01N 27/48 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2015151101, 27.11.2015**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.11.2015

Дата регистрации:
15.03.2017

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **27.11.2015**

(45) Опубликовано: **15.03.2017** Бюл. № **8**

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский государственный университет, отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):
Лейтес Елена Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Лейтес Е.А., Медведева И.А. Изучение влияния ионов ртути (I, II) на определение гексантиола методом инверсионной вольтамперометрии.// Журн. аналит. химии. 1999, 6, С. 633-637. RU2207559C1, 27.06.2003. SU1728771A1, 23.O4.1992. SU1013835A, 23.04.1983. SU972384A, 07.11.1982. SU414935A1, 05.02.1974. JP2005345156A, 15.12.2005.**

(54) Способ определения тиолов

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано в медицине, сельском хозяйстве, мониторинге окружающей среды. Способ определения тиолов согласно изобретению проводят инверсионной вольтамперометрией в 3М растворе NaOH в присутствии ионов серебра с концентрацией в растворе $4\cdot10^{-5}\ldots8\cdot10^{-5}$ М, вводят пробу, содержащую от $3\cdot10^{-8}$ до $n\cdot10^{-5}$ М тиолов, перемешивают раствор в течение 10-30 с, подают потенциал электролиза +0,05 В в течение 60 с на серебряный электрод. Тиолы концентрируются на поверхности серебряного электрода в виде комплексного малорастворимого соединения, затем регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала 5 мВ/с. Пик растворения тиолятов серебра наблюдается при потенциале -0,98 В и линейно зависит от концентрации тиолов в водных растворах. Способ согласно изобретению позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний и использовать экологически чистый серебряный электрод. 4 ил.

RU 2613053 C1

RU 2613053 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 613 053** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 27/48 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2015151101, 27.11.2015**

(24) Effective date for property rights:
27.11.2015

Registration date:
15.03.2017

Priority:
(22) Date of filing: **27.11.2015**

(45) Date of publication: **15.03.2017** Bull. № **8**

Mail address:
656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel okhrany intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):
Lejtes Elena Anatolevna (RU)

(73) Proprietor(s):
federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) METHOD OF DETERMINING THIOLS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the analytical chemistry and can be used in medicine, agriculture, environmental monitoring. According to the invention, method of determining the thiols is carried out using stripping voltammetry in 3M NaOH solution in the presence of silver ions in a solution with $4\cdot10^{-5}\ldots8\cdot10^{-5}$ M concentration in the solution, test portion is injected containing from $3\cdot10^{-8}$ to $n\cdot10^{-5}$ M thiols, the solution is being stirred for 10-30 s, +0.05 V electrolysis potential is being applied on a silver electrode for 60 s. Thiols are concentrated on the surface of the silver electrode as a partially soluble complex compound, then voltammogram is recorded at a linear potential sweep of 5 mV / s. Dissolving of the silver thiolates peak is observed at a potential of -0.98 V and linearly depends on the thiols concentration in aqueous solutions.

EFFECT: invention enables to reduce the lower bound of determined content and use ecologically clean silver electrode.

4 dwg

RU 2613053 C1

RU 2613053 C1

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к определению тиолов вольтамперометрическим методом, и может быть использовано в медицине, сельском хозяйстве, мониторинге окружающей среды.

Известен способ электрохимического анализа тиолов путем электролиза исследуемой пробы [«Способ определения тиолов» / Патент РФ БИ // 31 от 10.11.2000 // Кулис Юозас Юозо, Друнгилене Альма Александро, Балтакис Гедиминас Юозо] - аналог.

Электролиз ведется в 0,1М калий-фосфатном буферном растворе, pH 5,5-8,0, с использованием графитовых электродов, модифицированных производными тетрациано-п-хинодиметана, тетратиофульвалена и ферроцена, при потенциале 0,2-0,1 В отн. н.к.э. Измеряется анодный ток, по увеличению которого определяется концентрация тиола. Способ реализуется с использованием вращающегося графитового электрода, электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод, вспомогательным - Pt пластинка, определяется остаточный ток. В раствор вводится 50 мкл раствора тиола. В течение 30 с устанавливается новый стационарный уровень анодного тока, по изменению которого определяется концентрация тиола. Потенциал E=0,15 В отн. н.к.э., скорость вращения электрода равна 325 об/мин. Калибровочные кривые обладают линейной характеристикой до 0,6-0,7 мМ. Графитовые электроды изготовлены из стержней (диаметром 5,9 мм) спектрально чистого графита. К одному концу стержня длиной 3-6 мм при помощи серебряного эпоксидного клея приклеивается медная проволока, другой конец шлифуется наждачной бумагой (250 мкм) и на нем адсорбируется модификатор. Электроды запрессовываются в тефлоновый корпус.

Недостатки: электроды требуют специального изготовления и калибровки, при этом определение малочувствительно.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является определение тиолов в виде комплексного соединения тиола с ртутью методом катодной вольтамперометрии [Лейтес Е.А., Медведева И.А. Изучение влияния ионов ртути (I, II) на определение гексантиола методом инверсионной вольтамперометрии.// Журн. аналит. химии. 1999. №6. С. 633-637]. На фоне 3,0М NaOH образуется осадок тиолята ртути на ртутно-пленочном электроде. На катодной поляризационной кривой регистрируют ток пика при потенциале -0,52 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Высота пика пропорциональна концентрации тиола в интервале $n\cdot10^{-9}$ - $n\cdot10^{-6}$ М. Электроконцентрирование проводят в течение 1-2 мин при потенциале -0,3 В. Катодную поляризационную кривую регистрируют от потенциала -0,3 В при скорости развертки потенциала 60-80 мВ/с.

Недостаток способа: использование токсичного ртутно-пленочного электрода.

Сущность предлагаемого изобретения

Предлагаемый способ определения тиолов заключается в том что, определение тиолов проводят инверсионной вольтамперометрией в 3М растворе NaOH в присутствии ионов серебра с концентрацией в растворе $4\cdot10^{-5}\ldots8\cdot10^{-5}$ М, вводят пробу, содержащую от $3\cdot10^{-8}$ до $n\cdot10^{-5}$ М тиолов, перемешивают раствор в течение 10-30 с, подают потенциал электролиза +0,05 В в течение 60 с на серебряный электрод.

Тиолы концентрируются на поверхности серебряного электрода в виде комплексного малорастворимого соединения, затем регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала 5 мВ/с. Пик растворения тиолятов серебра наблюдается при потенциале -0,98 В и линейно зависит от концентрации тиолов в водных растворах.

Аналитический сигнал регистрируют и оценивают методом добавок. Предлагаемый

метод позволяет исключить использование токсичного электрода.

Осуществление изобретения

Способ определения тиолов инверсионной вольтамперометрией в водных растворах заключается в следующем.

В двухэлектродную электрохимическую ячейку с серебряным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (в насыщенном KCl, соединенным с ячейкой электролитическим ключом, заполненным KNO_3), емкостью 10 мл, помещают 5 мл раствора 3М NaOH, вольтамперограмма которого изображена на Рис. 1, кривая 1. В ячейку дополнительно вносят раствор серебра с концентрацией в растворе $4\cdot10^{-5}\ldots8\cdot10^{-5}$ М. При отсутствии ионов серебра ток пика растворения тиолятов серебра с концентрацией $n\cdot10^{-8}$ М не регистрируется (Рис. 1, кривая 2). Далее в течение 3 мин удаляют из раствора кислород, пропуская через раствор газообразный азот. Для проверки чистоты фона проводят электрохимическое концентрирование на серебряном электроде при потенциале +0,05 В, затем отключают ток азота и регистрируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала. На вольтамперограмме появляется пик тока при потенциале -0,98 В (Рис. 1, кривая 4).

Затем в фоновый раствор вводят пробу, содержащую тиолы или модельный раствор, при этом концентрация тиолов в ячейке составляет от $n\cdot10^{-8}$ до $n\cdot10^{-5}$ М, и перемешивают в течение 10-30 с. На серебряный электрод подают потенциал электролиза +0,05 В, так как при этом потенциале регистрируется максимальное значение тока пика при разных концентрациях NaOH: 1 - 0,2М; 2 - 1М; 3 - 3М, при скорости развертки потенциала 5 мВ/с (Рис. 2). При потенциале меньше и больше +0,05 В величина тока пика снижается. При потенциалах тока от +0,1 до +0,5 В и от -0,5 до -0,1 В сигнал уменьшается и ухудшается форма кривых растворения тиолятов. При потенциалах начала развертки до -0,5 В и выше +0,5 В сигнал растворения тиолятов практически не выражен. Для проведения электроконцентрирования достаточно 60 секунд (Рис. 3). Ток пика регистрируют при потенциале -0,98 В и скорости развертки потенциала 5 мВ/с на серебряном электроде (Рис. 1, кривые 5, 6), ток линейно зависит от концентрации тиолов в водных растворах (Рис. 4). Содержание тиолов оценивают методом стандартных добавок. Нижняя граница определяемых концентраций тиолов в присутствии ионов серебра $3\cdot10^{-8}$ М (S_r=0,05).

Способ определения тиолов позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний и использовать экологически чистый электрод.

(57) Формула изобретения

Способ определения тиолов, включающий в себя определение тиолов инверсионной вольтамперометрией в фоновом растворе 3М NaOH, отличающийся тем, что электроконцентрирование проводят на серебряном электроде при потенциале электролиза +0,05 В в присутствии ионов серебра в течение 60 с и регистрируют ток пика растворения тиолятов серебра при скорости развертки потенциала 5 мВ/с.

1

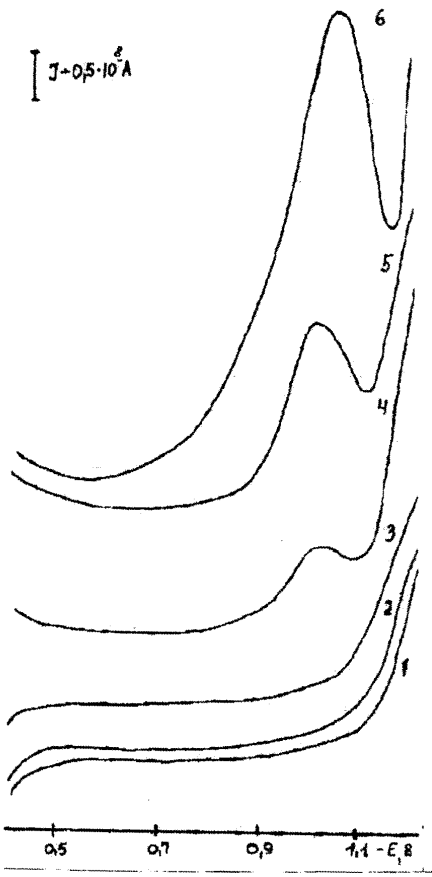

Рис. 1. Вольтамперные кривые тиола в отсутствие и присутствии серебра: фон 3М NaOH ; $E_э$ = 0,05В; V=5мВ/с; t=60с.

1- Фон 3М NaOH
2- C_{Ag}= $6\cdot10^{-5}$М
3- $C_т$=$3\cdot10^{-8}$М
4- $C_т$=$3\cdot10^{-8}$М + C_{Ag}= $6\cdot10^{-5}$М
5- $C_т$=$5\cdot10^{-5}$М
6- $C_т$=$5\cdot10^{-5}$М+ C_{Ag}= $6\cdot10^{-5}$М.

2

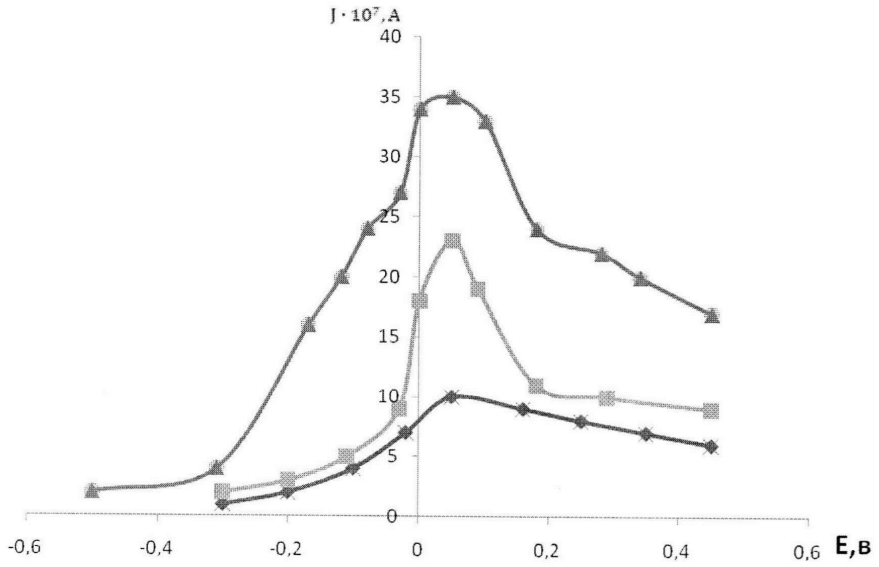

Рис 2. Зависимость величины катодного тока ГТ от потенциала электроконцентрирования.

$C_{ГТ} = 4 \times 10^{-4}$M; $\tau = 60$c; W=5mB/c, 1- Фон 0,2 М NaOH; 2- Фон 1 М NaOH; 3- Фон 3 М NaOH.

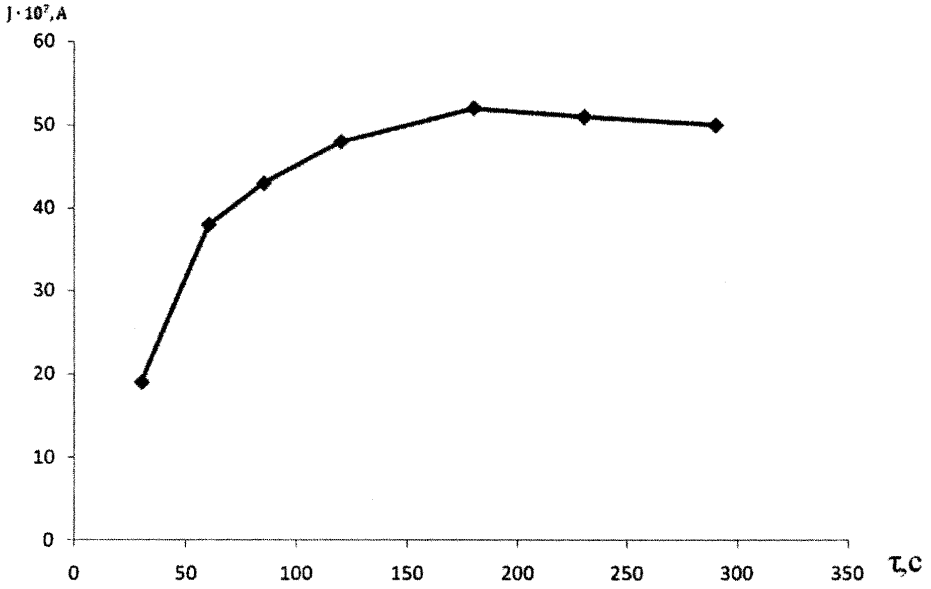

Рис. 3. Зависимость величины катодного тока ГТ от времени электроконцентрирования

$C_{ГТ} = 4 \times 10^{-4}$M; фон 3M NaOH; $E_з = +0{,}05$ В; $\tau = 60$ с; W=5mB/c.

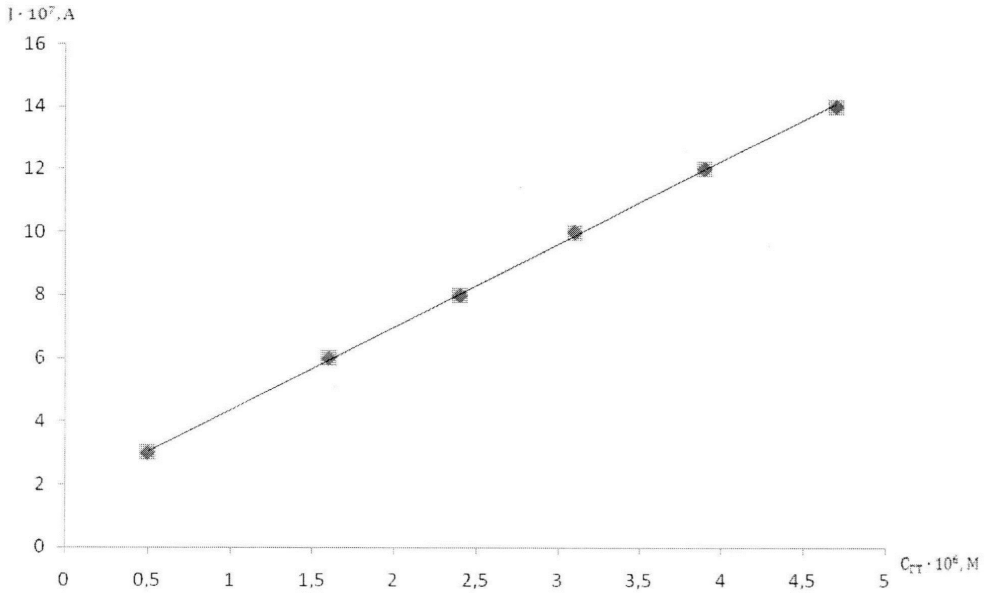

Рис. 4. Зависимость величины катодного тока от концентрации ГТ в присутствии ионов Ag:

$C_{Ag} = 6 \times 10^{-5}$ M; фон 3M NaOH; $E_э = +0{,}05$ В; W = 5mВ/с; τ = 60с.