

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 135 988

(13)

C1

(51) МПК

[G01N 27/48 \(1995.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [98115127/25](#), 04.08.1998

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.08.1998

(45) Опубликовано: 27.08.1999

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Лейтес Е.А. и др. Известная АГУ,
1998, N 1, с. 89. Затучная Л.А. и др. Журнал
аналитической химии, 1977, т. 32, N 7, с.
1431. SU 149615 А, 1962.

Адрес для переписки:

656099, Барнаул, ул.Димитрова 66,
Алтайский госуниверситет, научно-
организационный отдел, к. 307-а

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Лейтес Е.А.,
Глухова Н.А.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, в частности к инверсионно-вольтамперометрическому способу определения токсичного органического сульфида-диметилсульфида, и может быть использовано при анализе вод рыбохозяйственных водоемов и промстоков целлюлозно-бумажной промышленности и нефтехимических производств, где предельно допустимая концентрация (ПДК) диметилсульфида не должна превышать 0,01 мг/л ($1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и 0,03 мг/л соответственно. Сущность изобретения: в раствор, содержащий диметилсульфид, вводят хлорид ртути (II) до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ М или нитрат ртути (II) до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ М и проводят электроконцентрирование при потенциале $-(0,25 - 0,35)$ В в

течение 60-120 с с последующей регистрацией вольтамперограммы при скорости развертки потенциала 60 - 80 мВ/с. Содержание диметилсульфида оценивают методом стандартных добавок. Вместе со стандартным раствором диметилсульфида вносят $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л хлорида ртути (II) или $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л нитрата ртути (II). Технический результат изобретения - повышение чувствительности и экспрессивности. 6 табл.

Изобретение относится к аналитической химии, в частности, к инверсионно-вольтамперометрическому способу определения токсичного органического сульфида-диметилсульфида, присутствующего, в основном, в стоках целлюлозно-бумажной промышленности и нефтехимических производств. Предельно допустимая концентрация диметилсульфида в водоемах составляет 0,01 мг/л или $1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л [1], а после комплексной очистки в сточных водах целлюлозно-бумажных заводов не должна превышать 0,03 мг/л [2].

Инверсионная вольтамперометрия, позволяющая определять следовые количества веществ, в последнее время часто используется в мониторинге окружающей среды. Однако успехи, достигнутые в этом методе, относятся в основном к анализу металлов, а не к анализу органических соединений. Сведения по определению микроколичеств серосодержащих соединений методом инверсионной вольтамперометрии весьма ограничены.

Известен способ ацидиметрического определения органических сульфидов потенциометрическим титрованием, основанным на образовании ацетатного комплекса ртути [3]. Недостатком этого метода является невысокая чувствительность, определяемые концентрации находятся на уровне 0,1 - 0,3 М.

Спектрофотометрическое титрование диметилсульфида основано на предварительной экстракции органического сульфида и последующем спектрофотометрическом титровании растворами хлористого палладия или золотохлористоводородной кислоты. Чувствительность определения 0,003-0,1 мг/л [4]. К недостаткам метода можно отнести необходимость дополнительного концентрирования экстракцией, что увеличивает длительность эксперимента (около 30 мин), потребность в ежедневном приготовлении растворов хлористого палладия, использование недешевых реактивов.

Предложена также методика газохроматографического определения диметилсульфида на нанограммовом уровне в водных растворах, основанная на удалении диметилсульфида из водного образца потоком гелия, осушения газовой смеси с помощью карбоната калия, отделении мешающих примесей от диметилсульфида на хроматографической колонке с пламенно-фотометрическим детектором. Погрешность определения 6,2% [5]. Недостатками этого метода являются длительность ввода компонента в колонку, дополнительные операции по осушению газовой смеси и сложность аппаратного оформления.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ определения диметилсульфида методом инверсионной вольтамперометрии [6, 7]. Определение диметилсульфида проводили путем адсорбционного концентрирования на фоне (1,0-3,0)М NaOH или буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН 9,91-11,92) при потенциале - 0,20 В с последующей регистрацией катодных поляризационных кривых при линейной развертке потенциала. Потенциал пика регистрировался в диапазоне - (0,43-0,46) В при скорости изменения потенциала 45-50 мВ/с. Время предварительного электролиза выбиралось в зависимости от концентрации и составляло 2-10 мин. Способ позволяет определять концентрацию диметилсульфида в диапазоне $9,0 \cdot 10^{-6}$ - $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л [6, 7]. Способ в этом виде невозможно

использовать для определения диметилсульфида на уровне ПДК из-за недостаточной чувствительности.

Сущность изобретения заключается в том, что с целью повышения чувствительности и экспрессности в раствор, содержащий диметилсульфид, вводят хлорид или нитрат ртути (II), что изменяет механизм электрохимического процесса и позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 3-4 порядка.

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Диметилсульфид концентрируют анодно на ртутно-пленочном электроде за счет образования известного по справочным данным [8] малорастворимого комплекса с хлоридом ртути (II). Для этого в раствор с 5 мл фона 3М NaOH и 1 мл пробы воды, содержащей диметилсульфид, вводят приблизительно $1 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л хлорида ртути (II) или $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л нитрата ртути (II). Концентрирование проводят при потенциале $-(0,25-0,35)$ В в течении 60-120 с с последующей регистрацией вольтамперограммы при скорости развертки потенциала 60-80 мВ/с при значении потенциала $-(0,50-0,55)$ В. Наблюдается увеличение высоты пика в несколько раз, что свидетельствует о повышении чувствительности определения. Содержание диметилсульфида оценивают методом стандартных добавок. Вместе со стандартным раствором диметилсульфида вносят $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л хлорида ртути (II) или $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л нитрата ртути (II).

Ртутно-пленочный электрод представлял собой серебряную проволоку, покрытую пленкой ртути, толщиной 20-50 мкм. Выбор качества фона 3М NaOH определялся растворимостью диметилсульфида в щелочных растворах, необходимостью обеспечения достаточной электропроводности и воспроизводимости поляризационных кривых.

В кислой среде (рН 1,0-6,8) с использованием буфера Бриттона-Робинсона или ацетатного буфера в присутствии хлорида ртути (II) определение диметилсульфида невозможно. В нейтральной среде (буфер Бриттона-Робинсона, 1М KNO₃) возможно определение диметилсульфида с концентрацией не ниже $2 \cdot 10^{-7}$ моль. На фоне тетрабората натрия (рН 9,18) регистрируются два пика, что неудобно для выполнения измерений. На фоне Бриттона-Робинсона при изменении рН от 7,9 до 12,0 высота пика пропорционально увеличивается, а при использовании 3М NaOH достигает максимального значения.

Диапазон потенциалов предварительного накопления $-(0,25-0,35)$ В. При этом величина тока достигает максимального значения. При потенциале положительнее $-0,20$ В возникал большой остаточный ток и мог появиться дополнительный катодный пик, который затруднял съемку вольтамперограмм. Поляризация электрода при потенциале большем чем $-0,35$ В приводила к уменьшению величины тока восстановления накопленных осадков (табл. 1).

Важным в определении диметилсульфида методом инверсионной вольтамперометрии является выбор скорости развертки потенциала. Оптимальный диапазон скорости развертки потенциала составляет 60-80 мВ/с. Увеличение скорости развертки потенциала более 80 мВ/с увеличивает чувствительность, но при этом растет ток заряжения, влияющий на измерения и уменьшается разрешающая способность метода. Использование скоростей более низких чем 60 мВ/с значительно уменьшает величину сигнала и снижает воспроизводимость поляризационных кривых (табл. 2).

Время предварительного электролиза выбирают в зависимости от концентрации определяемого вещества. При этом накопление осадка можно осуществлять как при наложении потенциала, так и без него. В обоих случаях с увеличением времени до 300 с наблюдался линейный рост величины катодного тока, а после 420 с его величина оставалась неизменной (табл. 3). Однако при наложении потенциала величина катодного тока была примерно в 1,5 раза больше. Поскольку способ имеет

высокую чувствительность, для регистрации вольтамперограммы, как правило, достаточно 60-120 с, однако при необходимости определения концентрации диметилсульфида ниже $1 \cdot 10^{-10}$ моль/л время предварительного электролиза можно увеличить до 420 с.

Выбор в качестве добавки хлорида или нитрата ртути (II) осуществляется в зависимости от поставленной задачи, а именно, заданной чувствительности определения и учета мешающих компонентов в анализируемом растворе, а также от доступности реагента. Определение диметилсульфида на уровне ПДК и ниже возможно и в присутствии нитрата, и в присутствии хлорида ртути (II). Однако в присутствии хлорида ртути (II) уменьшается влияние различных ионов на определение диметилсульфида, увеличивается чувствительность определения и улучшается воспроизводимость результатов измерений. Добавление других соединений - солей Pb (II), Cu (II), Co (II) - вышеотмеченным эффектом 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 [9, 10, 11].

Концентрация вводимого хлорида или нитрата ртути (II) определяется, с одной стороны, наличием эффекта значительного пропорционального увеличения высоты пика, что наблюдается при концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М, а с другой стороны, ограничена концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, что связано с конкурирующим процессом образования гидроксида (оксида) ртути, который приводит к уменьшению величины тока (табл. 4). Отсюда следует вывод, что при аналитическом определении диметилсульфида в присутствии хлорида или нитрата ртути (II) их концентрация не должна превышать $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Нижняя граница определяемых содержаний диметилсульфида в присутствии нитрата ртути (II) $2,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л ($Sr = 0,33$). В присутствии хлорида ртути (II) расчетное значение относительного стандартного отклонения Sr для концентрации диметилсульфида $9 \cdot 10^{-10}$ составило 0,20. Приведенные оценки нижней границы определяемых содержаний свидетельствует о повышении чувствительности метода на 3-4 порядка и возможности определения диметилсульфида на уровне ПДК и ниже, что имеет преимущество по сравнению с прототипом. В табл. 5, 6 приведены результаты определений.

Пример. Определение диметилсульфида в модельных растворах. В электролизер со сменными стаканчиками, емкостью 10 мл, помещают 5 мл фона - 3М NaOH. В течение 5 минут удаляют из раствора кислород, пропуская через раствор газообразный азот с содержанием кислорода менее 0,001%. Для проверки чистоты фона проводят предварительное электрохимическое концентрирование на рабочем электроде при потенциале -0,3В (отн. хлоридсеребряного электрода). Отключают ток азота, после чего фиксируют вольтамперограмму при линейной развертке потенциала от -0,30 В до -1,20 В. Отсутствие тока пика свидетельствует о чистоте фона. Затем добавкой нескольких капель стандартного раствора концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ М создают необходимую концентрацию диметилсульфида в фоне на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ М и вводят хлорид ртути (II) до концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л или нитрат ртути (II) до концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Перемешивают раствор в течение 30 с и проводят электрохимическое концентрирование осадка при потенциале электролиза - 0,30В и времени предварительного накопления 60-120 с. Съемку вольтамперной кривой начинают с потенциала -0,30 В, пик регистрируют при потенциале -(0,50-0,55) В, скорости развертки 60 мВ/с, чувствительности прибора $2 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Содержание диметилсульфида оценивают методом стандартных добавок. Вместе со стандартным раствором диметилсульфида вносят $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л хлорида ртути (II) или $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л нитрата ртути (II).

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Рыбальский Н.Г., Жаитов О.Л., Ульянова А.Е., Шепелев Н.П. Справочник эксперта и изобретений. ч. 1. ВНИИПИ М. 1989. 200 с.
2. Коптяев В.Г.// Гигиена и санитария. 1967.т. 3 N 3.с.80.
3. Бардина Т. А., Караулова Е.Н., Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д.// Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. N 10. С. 2045-2047.
4. Затучная Л. А. , Кремер В.А., Цвиндина Г.Ф.// Журн. аналит. химии. 1977.Т.32. N 7 С. 1431.
5. Andreac M.O., Barnard W.R.// Anal. Chem. 1983. V.55. n 4. P.608-612.
6. Катюхин В.Е., Анисимова Л.С., Лейтес Е.А., Щукина Т.И.// Тез. докл. IX Всесоюзного совещания по полярографии. Усть-Каменогорск. 1987. ч. 2. 200 с.
7. Лейтес Е.А., Катюхин В.Е., Анисимова Л.С.// Известия АГУ. 1998. N 1. С. 89.
8. Хейльброн М., Бэнбери Г.М. Словарь органических соединений. 1949. Т. 1.
9. Пирсон Р.// Успехи химии. 1971. Т. 40. N 7. С. 1259.
10. Hiratsuka Kazuya, Oba Yoshihiro, Hattori Mitsuo and oth. // Парарографи. Rev. Polarogr. 1978. v. 24. N 1-6. p. 107.
11. Гороховская В.Н., Бибик О.В. // Тр. Казан. Хим.-технол. ин-та. 1971. N 46. с. 91-96.

Формула изобретения

Способ определения диметилсульфида путем адсорбционного концентрирования на фоне 3М NaOH с последующей регистрацией вольтамперных кривых, отличающийся тем, что в раствор, содержащий диметилсульфид, вводят хлорид ртути (II) до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ М или нитрат ртути (II) до концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ М и проводят электроконцентрирование при потенциале - (0,25 - 0,35) В в течение 60 - 120 с с последующей регистрацией вольтамперограммы при скорости развертки потенциала 60 - 80 мВ/с.

Таблица 1. Зависимость величины катодного тока от потенциала электроконцентрирования ($\tau = 60\text{с}$, $W = 60\text{мВ/с}$, $C_{\text{ДМС}} = 2 \times 10^{-8}\text{моль/л}$, $C_{\text{HgCl}_2} = C_{\text{Hg(NO}_3)_2} = 4 \times 10^{-5}\text{моль/л}$)

-E, В	$I \times 10^8, \text{А (HgCl}_2)$	$I \times 10^8, \text{А (Hg(NO}_3)_2)$
0,10	1,3	1,1
0,20	2,2	1,9
0,25	2,9	2,5
0,30	3,1	2,7
0,36	2,9	2,6
0,40	2,4	2,1
0,50	1,8	1,5

Таблица 2. Зависимость величины катодного тока от скорости развертки потенциала ($\tau = 60\text{с}$, $C_{\text{ДМС}} = 2 \times 10^{-8}\text{моль/л}$, $C_{\text{Hg(NO}_3)_2} = 2 \times 10^{-5}\text{моль/л}$)

W, мВ/с	$I \times 10^8, \text{А}$
20	1,1
40	1,8
60	3,1
80	3,6
100	3,8
120	4,1
160	4,2

Таблица 3. Зависимость величины катодного тока от времени предварительного накопления ($W = 60\text{мВ/с}$, $C_{\text{ДМС}} = 2 \times 10^{-8}\text{моль/л}$, $C_{\text{HgCl}_2} = 1 \times 10^{-4}\text{моль/л}$)

$\tau, \text{с}$	$I \times 10^8, \text{А}$ E = -0,3 В	$I \times 10^8, \text{А}$ без наложения потенциала
60	1,6	0,9
120	2,9	1,6
240	5,0	3,5
300	6,5	4,6
420	8,0	5,3
560	8,1	5,6
600	8,0	5,7

Таблица 4. Зависимость величины катодного тока от концентрации нитрата и хлорида ртути (II) ($\tau = 60\text{с}$, $W = 60\text{мВ/с}$, $C_{\text{ДМС}} = 2 \times 10^{-8}\text{моль/л}$)

$C \times 10^5$ моль/л HgCl ₂ , Hg(NO ₃) ₂	$I \times 10^8$, А Hg(NO ₃) ₂	$I \times 10^8$, А HgCl ₂
0,5	0,05	0,09
1,0	0,10	0,16
2,0	0,20	0,48
4,0	0,67	1,00
6,0	1,25	1,65
8,0	1,50	2,60
10,0	1,98	3,60
12,0	1,94	4,10
14,0	1,90	4,20
18,0	1,79	3,90
20,0	1,74	3,40

Таблица 5. Результаты определения диметилсульфида в присутствии хлорида ртути (II) ($p=0,95$, $n=3$)

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	S_r
$8,0 \times 10^{-8}$	$7,8 \times 10^{-8}$	0,005
$8,0 \times 10^{-8}$	$8,2 \times 10^{-8}$	0,007
$4,0 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-8}$	0,01
$2,0 \times 10^{-8}$	$2,3 \times 10^{-8}$	0,02
$8,0 \times 10^{-9}$	$7,8 \times 10^{-9}$	0,03
$9,0 \times 10^{-10}$	$9,2 \times 10^{-10}$	0,20

Таблица 6. Результаты определения диметилсульфида в присутствии нитрата ртути (II) ($P=0,95, n=3$)

Введено, моль/л	Найдено, моль/л	S_r
$2,0 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-7}$	0,008
$8,0 \times 10^{-8}$	$7,8 \times 10^{-8}$	0,01
$6,0 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^{-8}$	0,02
$2,0 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^{-8}$	0,04
$8,0 \times 10^{-9}$	$7,4 \times 10^{-9}$	0,09
$2,5 \times 10^{-9}$	$2,8 \times 10^{-9}$	0,33

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [98115127](#)

Дата прекращения действия патента: 04.08.2002

Извещение опубликовано: 10.04.2004БИ: 10/2004