

УДК 544.653.23

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ
МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ****М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров***Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия*

E-mail: muhamadahmedov@mail.ru

Статья поступила 28 апреля 2014 г.

Методы вольтамперометрии охватывают целый ряд направлений исследования, идентификации и анализа, основанных на зависимости потенциал—ток, причем в качестве электродов применяются различные материалы. В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии на гладком платиновом электроде путем поляризации в широкой области потенциалов изучены состав и свойства метансульфокислоты (МСК).

Ключевые слова: вольтамперометрия, адсорбция, электрод, поляризация, потенциал, платина, метансульфокислота, серная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Метансульфокислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) или метансульфоновая кислота (сокращенное название МСК, или MSA (англ.)) является типичным представителем алифатических сульфокислот. Ее также можно рассматривать как производное серной кислоты, в молекуле которой одна гидроксильная группа замещена на углеводородный (метильный) радикал. Такое замещение приводит к тому, что она по своим физическим свойствам имеет как сходство, так и отличие от серной кислоты. В отличие от серной кислоты $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при 20 °С — расплывающиеся кристаллы. Как и серная, МСК — сильная органическая кислота ($K_a = 5,45 \cdot 10^{-2}$), смешивается с водой, растворяется в полярных органических растворителях [1]. Большинство солей МСК (метансульфонаты) характеризуются высокой растворимостью в водных средах [2], что позволяет получить высококонцентрированные водные растворы солей металлов. Некоторые металлы (Ag, Ba, Ca, Sr, Hg, Pb), не растворимые в серной кислоте, хорошо растворимы в метансульфокислоте. Кроме того, привлекательным свойством МСК является сравнительно небольшая скорость коррозии металлов в ее водных растворах. Такое сходство и различие по физико-химическим свойствам двух кислот H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ связано с различным составом и, соответственно, с их строением.

Электропроводность МСК практически близка к электропроводности таких кислот, как серная, азотная, соляная [2], что указывает на возможность ее применения в качестве электролита для электрохимических процессов.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение состава и свойств метансульфокислоты (синтезируемой нами электрохимически и фирм BASF, Alfa Aesar) вольтамперометрическим методом при поляризации в широкой области потенциалов путем сопоставления с аналогичными процессами в растворах серной кислоты (H_2SO_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии на гладком платиновом электроде с истинной поверхностью $0,057 \text{ см}^2$, определенной из водородных участков кривой заряжения. Все опыты проводили с использованием потенциостата IPC-Pro MF в трехэлектродной электрохимической ячейке. Электродом сравнения служил нормальный водородный электрод, а вспомогательным электродом — платиновая пластина. Растворы H_2SO_4 (ОСЧ) и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ готовили на бидистилляте.

Для изучения состава и свойств использовали метансульфокислоту, полученную электрохимическим способом [3, 4], а также производимую фирмами BASF, Alfa Aesar и имеющую следующий состав:

- 98,9 % метансульфокислота фирмы Alfa Aesar при комнатной температуре представляет собой жидкость, содержащую 1 % примеси хлорида.
- 75 % водный раствор $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фирмы BASF при комнатной температуре представляет собой жидкость, содержащую 0,005 % примеси хлорида.

Для подтверждения результатов вольтамперометрических измерений в растворах метансульфокислоты проводили анализы методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), хромато-масс-спектрометрии и ИК спектроскопии.

Хроматографический анализ проводили при следующих условиях: хроматограф — Кристалл 5000, колонка кварцевая капиллярная ZB·5 ($d = 0,3 \text{ мм}$, $l = 100 \text{ м}$); температура испарителя (Temperature injection) — $270 \text{ }^\circ\text{C}$; программирования — $30\text{—}285 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}$ с задержкой на 3 мин при $30 \text{ }^\circ\text{C}$; температура колонки (Temperature Column) — $285 \text{ }^\circ\text{C}$; НЖФ (Stationary Phase) — 5 % фенилполиметилсилоксан; детектор (DetectorType) — пламенно-фотометрический; газ-носитель (Carrier Gas) — He (99,999); сброс пробы (Splitless) — 40:1; объем пробы (Injection Volume) — 0,1 мкл; расход газа-носителя через колонку — 40 мл/мин; расход водорода — 40 мл/мин; расход воздуха — 400 мл/мин.

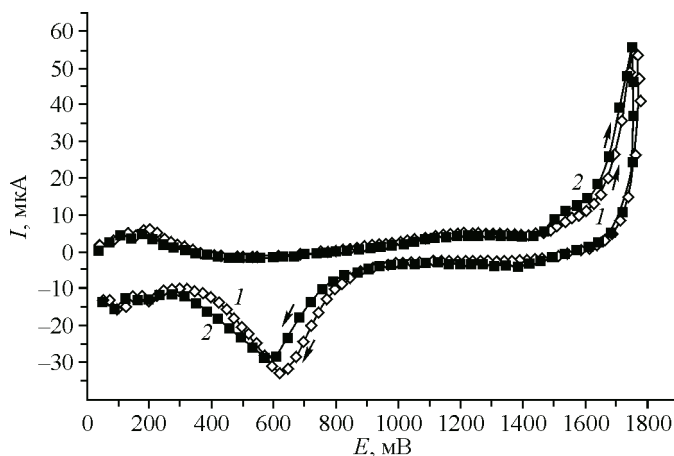
Хромато-масс-спектрометрический анализ проведен на приборе ГХ Маэстро 7820А с масс-селективным детектором Agilent 5975 фирмы Agilent Technologies в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 70 эВ; колонка капиллярная, кварцевая HP-5ms ($l = 30 \text{ м}$, $d = 0,25 \text{ мм}$); в режиме программирования температуры от 45 до $250 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева 15 град./мин , время анализа 30 мин, газ-носитель — He (99,999 %); сброс пробы (Splitless) — 40:1; объем пробы (Injection Volume) — 0,4 мкл; расход газа-носителя гелия через колонку — 1 мл/мин.

ИК спектр снимали на спектрометре FT-801 с Фурье преобразованием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы в растворах эквивалентных концентраций серной и метансульфоновой кислот. Электрохимическое поведение гладкого платинового электрода в растворах серной кислоты является классическим примером, характеризующим не только состояние поверхности платинового электрода, но и возможные процессы окисления и восстановления, связанные с составом и строением в широкой области потенциалов [5].

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы гладкого платинового электрода в растворах $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ (1) и $1,0 \text{ М CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (BASF) (2); $V = 100 \text{ мВ/с}$



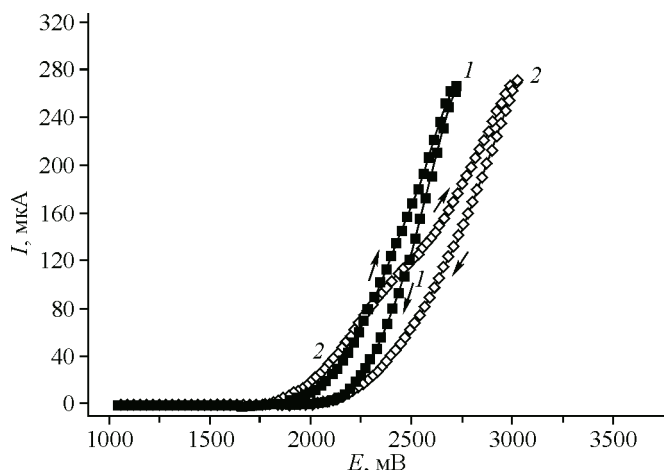


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы гладкого платинового электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 (1) и 1,0 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (BASF) (2); $V = 100$ мВ/с

На рис. 1 приведена вольтамперограмма в растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фирмы BASF, в которой практически содержание хлорида незначительно. Но тем не менее наличие хлорида обнаруживается в области потенциалов 1,5—1,6 В, а также по току электровосстановления кислорода.

На рис. 2 приведена вольтамперограмма в области высоких анодных потенциалов.

Сравнение циклических вольтамперограмм гладкого Pt-электрода в водных растворах эквивалентных концентраций H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ показывает, что в области потенциалов 2,0—2,5 В на вольтамперограмме наблюдается волна окисления метильного радикала CH_3^\bullet в составе МСК.

Разница в вольтамперограммах, снятых в 1 М растворе $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, синтезированных химическим методом фирмой BASF и электрохимическим методом [6], представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, примесь хлора в случае МСК, полученной электрохимическим методом, в области 1,45—1,65 В практически отсутствует.

Качественное определение МСК, полученной электрохимически как из диметилсульфоксида [3, 4], так и из диметилсульфона [7], проводили с применением комплекса ГЖХ-анализа.

Хроматограмма образца, полученного электроокислением диметилсульфона (ДМС) в водном растворе МСК на платиновом аноде при контролируемой плотности тока $0,125 \text{ А/см}^2$, представляет собой два пика с временами выхода 6,5 и 12,4 мин, идентифицированные как

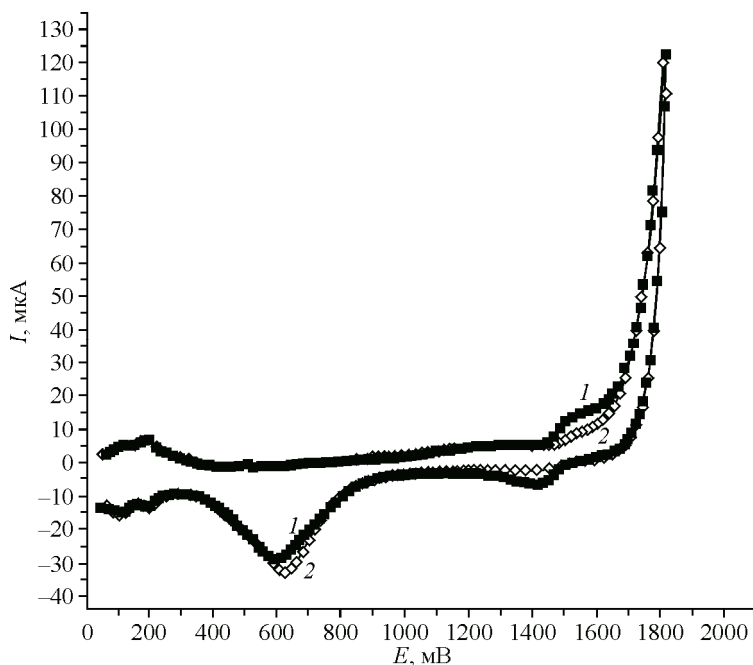
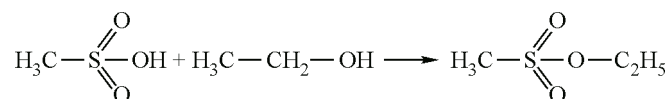


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы гладкого Pt-микроэлектрода в растворах 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фирмы BASF (1) и 1 М $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (электрохимически) (2); $V = 100$ мВ/с

диметилсульфон (ДМС) и МСК. Какие-либо другие пики на хроматограмме не наблюдаются. Основным продуктом электроокисления ДМС при выбранных условиях является чистая $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Сравнительную идентификацию проводили по образцам чистых веществ ДМС и МСК.

Для качественной и количественной идентификации метансульфокислоты и обнаружения в ней примесей был использован также метод хромато-масс-спектрометрии. Для обнаружения масс-селективным детектором фрагмента молекулы МСК кислота была переведена в эфирное соединение путем его взаимодействия с этиловым спиртом [8]:



В результате анализа с помощью библиотеки масс-спектров NIST2011 обнаружен образовавшийся этиловый эфир метансульфокислоты, отмечено отсутствие каких-либо примесей хлора в МСК, полученной электрохимически.

В МСК фирм BASF, Alfa Aesar наличие хлора обнаружено в количестве, указанном в сертификате.

Качественное определение метансульфокислоты также проводили методом ИК спектроскопии. Полосы $\nu_{\text{S}}\text{O}$ проявляются при $1030\text{--}1092\text{ см}^{-1}$, что характерно для группы $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ сульфоновых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом циклической вольтамперометрии установлено, что метансульфокислота, полученная электрохимическим методом, соответствует составу формулы $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и не содержит примеси HCl . МСК, производимая фирмами Alfa Aesar и BASF химическим методом, содержит примеси хлоридов в соответствии с их сертификатами, что было подтверждено методами ГЖХ-анализа, ИК спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В связи с этим $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, получаемая электрохимическим методом, успешно может использоваться в качестве фонового электролита для изучения поверхностного состояния металлов, состава и свойств веществ методом вольтамперометрии. Такие отличительные свойства метансульфокислоты позволяют также ее использовать для электроосаждения и электрофинирирования *d*-металлов, получения электродных материалов и применения в источниках постоянного тока вместо серной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альфонсов В.А., Беленький Л.И., Власова Н.Н. и др. Получение и свойства органических соединений серы. – М.: Химия, 1998.
2. Gernon Maikl D., Min Wu, Thomas B., Patrick J. // Green Chemistry. – 1999. – P. 127.
3. Пат. РФ № 2344126 С1. Способ получения метансульфокислоты / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев – Оpubл. 20.01.2009 г., ДГУ, Бюл. № 2.
4. Пат. РФ № 242164 С1. Способ получения метансульфокислоты / Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев – Оpubл. 20.02.2011 г., ДГУ, Бюл. № 5.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – С. 327 – 328.
6. Хибиев Х.С., Омарова К.О., Хидиров Ш.Ш. // Электрохимия. – 2010. – 46. – С. 1021.
7. Пат. РФ по заявке № 201213360/04(053544). Способ получения метансульфокислоты / М.А. Ахмедов, Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев – ДГУ, 2013.
8. Karin J., Delaney E. et al. // J. Biochem. Biomed. Analys. – 2008. – 48, N 5. – P. 1339 – 1344.