

МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ АН УССР

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ
РАЗВИТИЕМ РЕКРЕАЦИОННЫХ СИСТЕМ"

№ 5805 - В87

УДК 551.464:574.6(262.5)

Ю.Д.Кулев

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
СЕРОВОДОРОДА В СРЕДАХ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ
СЕРНЫХ БАКТЕРИЙ

В мировой биотехнологической практике уже накоплен некоторый опыт использования микроорганизмов для трансформации сероводорода в продукты его биологического окисления: элементарную серу и органическую массу / 8,9,10 /. Результаты проведенных исследований продемонстрировали высокую эффективность и интенсивность подобных биотехнологических процессов. Значение этого опыта возрастает в связи с расширенным изучением восстановительной зоны Черного моря / 4,5,6 /, которая является крупнейшим из известных естественных резервуаров растворенного сероводорода.

Дальнейший прогресс в области исследования биотехнологии трансформации сероводорода серными бактериями в значительной степени зависит от совершенствования методики измерения концентрации растворенного сероводорода. Стандартные гидрохимические методы / 3 / оказались малопригодными для этих задач, поскольку иодометрический метод не обеспечивает должной селективности измерения сероводорода, а фотокалориметрический - вовсе не пригоден для измерений в присутствии значительных количеств посторонних хромофоров, каковыми являются фотосинтетические пигменты серных бактерий. Применение сульфидселективного электрода связано с необходимостью использования щелочных сред (рН II-IV) / 2 /, что исключает возможность прижизненного измерения.

Нами разработан высокоселективный, оперативный и удобный в работе способ измерения концентрации растворенного сероводорода в средах культивирования фотосинтезирующих серных

бактерий. Используемая нами установка позволяет регистрировать сероводород по наличию в среде продукта его электролитической диссоциации - гидросульфидного аниона HS^- , который является преобладающей формой существования растворенного сероводорода в диапазоне физиологического оптимума pH фотосинтезирующих серных бактерий: 7,5-9,0. Метод не чувствителен к присутствию недиссоциированных молекул сероводорода, что ограничивает его аналитические возможности при pH более низких, чем отрицательный десятичный логарифм первой константы диссоциации сероводорода в водной среде ($\text{pK}_{\text{aI}}=7,2$ при 25°C / 7 /).

Аппаратно способ реализован в измерительной установке, которая состоит из электродной системы и полярографического анализатора. Основу электродной системы составляет дисковый серебряный электрод, являющийся измерительным, с диаметром рабочей поверхности 1,0 мм; электроды вспомогательный и сравнения - два насыщенных каломельных электрода с солевыми мостиками. Полярографический анализатор - модифицированный полярограф РА-2 (ЧССР), в который добавлен режим дифференциальной полярографии с двойным зондирующим импульсом. Считаю необходимым отметить, что конструкция данного полярографа очень удобна для встраивания в него новых функциональных блоков, расширяющих спектр его аналитических возможностей. Полярограф состыкован с самописцем КСП-4 (СССР).

Измерение производится следующим образом: перед началом работы измерительный электрод промывается дистиллированной водой и полируется на чистой сухой фильтровальной бумаге до того, пока рабочая поверхность станет светлой, почти зеркальной. После чего все три электрода вставляются в отверстия фторопластовой пробки, плотно подогнанной к стеклянной цилиндрической кювете, электроды подключаются к соответствующим гнездам на панели полярографа и на измерительный электрод подается начальный постоянный отрицательный потенциал $-1,00$ В относительно насыщенного каломельного электрода. Только после этого электроды погружают в исследуемую пробу. При записи полярограммы на измерительный электрод подается последовательность пар положительных прямоугольных импульсов напряжения, амплитуда которых линейно увеличивается во времени так, что в каждой паре импульсов, составляющей один рабочий цикл, разность

амплитуд первого и второго импульса остается постоянной изначально заданной величиной. Длительность импульсов 0,1 сек, период одного цикла 1,0 сек, амплитуда импульсов меняется от 0,00 В до +0,75 В с задаваемой скоростью 1÷10 мВ/сек. В интервале амплитуд импульсов от +0,25 до +0,50 В регистрируется пик сероводорода полушириной около 0,07 В, высота которого линейно зависит от концентрации гидросульфид-иона в интервале 10^{-4} ÷ 10^{-2} М. На высоту пика не оказывает существенного влияния изменение pH среды в интервале 8,0–10,0. Подробнее способ регистрации таких полярограмм изложен в / 1 /.

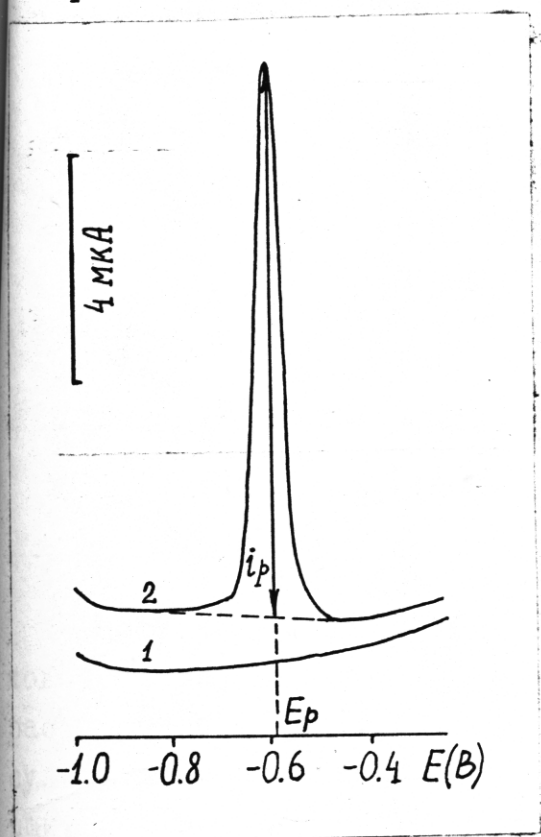


Рис.1. Полярограммы образца глубинной воды без сероводорода (1) и в присутствии 1,85 мМ H_2S (2):

i_p – высота пика (мкА);

E – суммарный потенциал измерительного электрода, равный сумме начального потенциала и амплитуды зондирующих импульсов (В);

E_p – потенциал вершины пика.

Вид регистрируемых полярограмм в среде на основе глубинной черноморской воды (1000 м) в отсутствие сероводорода (1) и в присутствии 1,85 мМ сульфида натрия (2) при pH 7,8 представлен на рис.1. На этом же рисунке обозначены основные параметры полярограмм: E_p – потенциал вершины пика, характерный для каждого электрохимически активного вещества, и высота пика – i_p , которая является функцией от концентрации определяемого вещества.

Установку калибровали по уменьшению величины пика сероводорода после добавки к исследуемому раствору определенных объемов титрующего раствора сульфата цинка. На рис.2 предста-

влен результат титрования полярографического сигнала сероводорода раствором сульфата цинка, который добавлялся порциями по 100 мкл в кювету с раствором сульфида натрия девятиводного в глубинной черноморской воде.

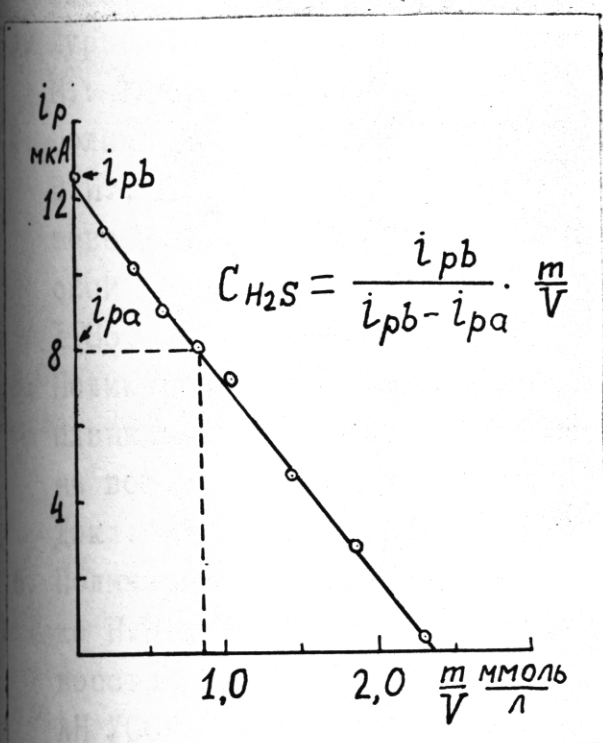


Рис.2. График титрования полярографического пика сероводорода сульфатом цинка и формула для определения концентрации сероводорода по двум точкам: i_p – высота пика сероводорода; i_{pb} – высота пика до добавки цинка; i_{pa} – высота пика после добавки цинка; m – количество добавленного цинка (ммоль); V – объем пробы (л); C_{H_2S} – концентрация сероводорода в пробе (мм).

Поскольку сероводород связывается цинком в эквимольных количествах, уменьшение высоты пика соответствует количеству растворенного сероводорода, равному количеству добавленного сульфата цинка. Такой метод калибровки удобен тем, что титрующий раствор стабилен, и результат калибровки не зависит от температуры среды. Разница в значениях, полученных при определении сероводорода в свежеприготовленном растворе сульфида натрия предлагаемым способом и стандартным иодометрическим, не превысила 10%.

Предлагаемый способ используется нами для изучения кинетики окисления сероводорода в культурах фотосинтезирующих серных бактерий, где концентрация сероводорода меняется в процессе эксперимента на несколько порядков. В этих условиях количественная погрешность способа не столь существенна, как его высокая селективность, простота и оперативность измерения.

Л и т е р а т у р а

1. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии.- М.: Химия, 1983.- 328 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами.- М.: Мир, 1980.- 409 с.
3. Мурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984.- 448 с.
4. Поликарпов Г.Г., Веселова Т.В., Лазоренко Г.Е., Тимошук В.И., Цыцугина В.Г., Демина Н.В., Терещенко Н.Н., Светашева С.К. Об отсутствии токсичности глубинной черноморской воды после удаления сероводорода.- Вестник АН УССР, 1986, №2, с.41-45.
5. Поликарпов Г.Г., Лазоренко Г.Е., Ланская Л.А. Реакция планктонных водорослей (*Vacillariophyta* и *Pyrrophyta*) на водную среду из восстановительной зоны Черного моря.- Докл. АН УССР, Сер. Б., 1986, №8, с.73-75.
6. Поликарпов Г.Г., Цыцугина В.Г., Лазоренко Г.Е., Терещенко Н.Н., Тимошук В.И., Демина Н.В. Качество водной среды восстановительной зоны Черного моря. - Тез. докл., часть I, АН УССР, ВГБО, Ин-т экологии Волжского бассейна, Куйбышев, 1986, с.II2-II3.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп.- Л.: Химия, 1978.- 392 с.
8. Соколова Г.А. Получение серы из сульфидных пластовых вод микробиологическим путем.- Микробиология, 1960, №6, с.888-893.
9. Cork D.J., Garunas R., Sajjad A. *Chlorobium limicola* f. *thiosulfatophilum*: biocatalist in the production of sulfur and organic carbon from a gas stream containing H_2S and CO_2 .- Appl. and Environ. Microbiol. 1983, 45, N 3, p. 913-918.
10. Earle J.F.K., Koopman B., Lincoln E.P. Role of purple sulfur bacteria in swine waste reclamation.- Agr. Wastes, 1984, 10, N 4, p. 297-312.