

## Аналітична хімія

УДК 543.379.546.

### ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ

В. Зінчук, С. Багдай

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Вивчено вплив кобальту (II) на хемілюмінесценцію в реакції люмінолу з пероксосульфою  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  в аміачному буферному розчині з  $\text{pH} = 8,2$ . Активувальної дії аміаку на кобальт (II) в реакції не виявлено. Розроблено методику хемілюмінесцентного визначення кобальту з  $C_n = 6$  нг/мл.

*Ключові слова:* хемілюмінесценція, люмінол, активатор, пероксосульф.

Одним зі способів підвищення чутливості і селективності методу в каталіметрії, зокрема, у хемілюмінесцентному (ХЛ) методі, є введення в розчин речовини – активатора йона визначуваного металу. Таку роль здебільшого відіграє комплексант, частіше органічної природи. Прикладом може бути диметилглюксим у ХЛ реакції гідрозиду 3-амінофталевої кислоти (люмінолу,  $\text{H}_2\text{L}$ ) з пероксомоносульфатом, який активує нікель (II) унаслідок утворення проміжної сполуки нікелю (III, IV) та ефективного генерування продуктів з пероксомоносульфату, необхідних для “світлового” перетворення  $\text{H}_2\text{L}$ . Активування нікелю (II) дає змогу значно підвищити чутливість його ХЛ визначення [1].

Ми також отримали дані стосовно активування  $\text{Cu(II)}$  аміаком у наведеній вище реакції.

Хемілюмінесцентний метод визначення кобальту належить до найчутливіших методів. Запропоновані методи його ХЛ визначення в металевому  $\text{Ni}$  [2] та його солях [3], без попереднього відокремлення – у сульфаті міді [4], після концентрування – у природних водах [5]. У всіх наведених прикладах активатора  $\text{Co(II)}$  не вводили, тому цікаво отримати дані з можливого його активування аміаком, що і було нашою метою.

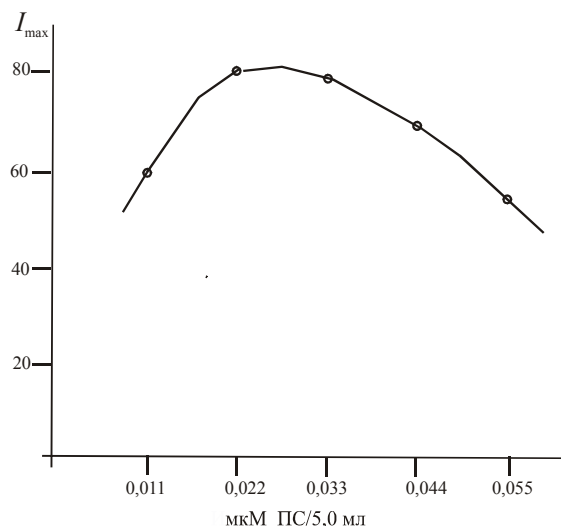
Окиснювачем  $\text{H}_2\text{L}$  вибрали  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  (комерційна назва – оксон), який містить пероксосульфат  $\text{KHSO}_5$  (ПС), добре розчинний у воді, а розведені водні розчини ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М) достатньо стабільні. Їхню концентрацію (за вмістом  $2\text{KHSO}_5$ ) контролювали йодометричним методом у фотометричному варіанті, вимірюючи оптичну густину розчинів  $\text{J}_3^-$  на фотоколориметрі ФЭК–56 М (с/ф № 3,  $\ell = 30$  мм).

Інтенсивність ХЛ ( $I_{\text{ХЛ}}$ ) розчинів у відносних одиницях реєстрували на фотометрі [6], використовуючи плоскодонні циліндричні кювети з  $d = 30$  мм і  $h = 40$  мм. Об'єм фотометрованого розчину становив 5,0 мл. Вміст іонів  $\text{NO}_2^-$  у продуктах взаємодії  $\text{NH}_3$  і ПС визначали способом Грісса.

Використовували  $10^{-3}$  М розчин  $H_2L$  на 0,01 М NaOH, свіжовиготовлені робочі водні розчини Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III) з  $T = 0,01$  мг/мл,  $5 \cdot 10^{-4}$  М розчин комплексону III,  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчин пірофосфату натрію. Усі розчини готували на бідистиляті, значення рН контролювали іономіром ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом і хлорид-срібним електродом порівняння. Усі досліди проводили за кімнатної температури.

Оптимальним середовищем вибрали аміачний буферний розчин з рН = 8,2 на основі 0,2 М  $NH_4Cl$ , у якому незначна побічна реакція окиснення  $NH_3$  пероксидом ПС з контролем вмісту йона  $NO_2^-$  у продуктах. При рН = 8,2 мінімальне і стабільне значення фоновому сигналу в ХЛ реакції між  $H_2L$  і ПС. Цьому сприяє і послідовність змішування компонентів реакції, коли до суміші буферного розчину, люмінолу і ПС вводили досліджуваній на Со розчин. До речі, вміст буферного розчину практично не впливає на значення максимального сигналу інтенсивності ХЛ ( $I_{max}$ ).

Важливим є вибір оптимального значення  $C_{ПС}$ , що забезпечує  $I_{max}$ . На рисунку показано залежність  $I_{max}-C_{ПС}$ . Як бачимо, вміст ПС у кінцевому розчині за зазначених умов є в межах 0,022–0,033 мкМ/5,0 мл. Більші вмісти призводять до зменшення аналітичного сигналу внаслідок дезактивації Со(II) через його окиснення та утворення міцного аміаку Со(III) ( $lgK = 35,2$ ), пасивного до ХЛ перетворення  $H_2L$ .



Залежність  $I_{max}-C_{ПС}$ .  $C_{H_2L} = 10^{-4}$  М,  $C_{Co(II)} = 1,7 \cdot 10^{-6}$  М, рН=8,2

Характер кінетики ХЛ ( $I_{ХЛ}-\text{час}$ ) не залежить від послідовності введення останнього компонента Со(II) чи ПС: це типові експоненти з короткочасним світінням (< 2 хв). Витрати ПС за цей час є мінімальними і зумовлені головню окисненням аміаку буферного розчину.

Навіть у боратному буферному розчині з рН = 8,5 ці витрати зафіксувати наявними засобами практично неможливо. Світіння ж навіть в аміачному розчині є значним. Це, а також незначні витрати  $H_2L$  за час світіння, свідчать про високий квантовий вихід ХЛ у реакції за участю ПС, каталізований кобальтом (II).

На підставі отриманих даних пропонуємо методику ХЛ визначення кобальту у модельних розчинах.

**Методика аналізу.** У кювету фотометра послідовно вносили, перемішуючи, розчини: 2,0 мл аміачної буферної суміші з  $\text{pH} = 8,2$ , 0,50 мл  $10^{-3}$  М розчину  $\text{H}_2\text{L}$ , воду до загального об'єму 5,0 мл та 0,10 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  М розчину ПС, фіксуючи час уведення розчину ПС. За закритої шторки фотомножника кювету ставили у кюветне відділення. Через  $\sim 2$  хв шторку відкривали і вимірювали значення  $I_{\text{ХЛ}}$  у відносних одиницях, яке відповідає фоновому сигналу ( $I_{\text{ф}}$ ). За закритої шторки у кювету вносили досліджуваній на Со розчин, добре перемішували, відкривали шторку і швидко вимірювали значення  $I_{\text{ХЛ}}$ , яке приймали за  $I_{\text{max}}$ . Дослід повторювали тричі й брали середнє значення, враховуючи  $I_{\text{ф}}$ . За даними  $I_{\text{max}} - I_{\text{ф}}$  будували градуирований графік, який є лінійним у межах 0,05–0,50 мкг Со/5,0 мл, рівняння якого має вигляд  $\Delta I_{\text{max}} = 0,176m_1$ , де  $m_1$  – вміст Со, мкг у 5,0 мл фотометрованого об'єму. Дисперсія графіка  $S = 4,4$ ,  $C_{\text{min}}$  за 3s-критерієм – ,кbrmj 0,03 мкг/5,0 мл ( $\sim 10^{-7}$  М).

Правильність отриманих даних перевіряли способом уведено–знайдено (див. таблицю).

Результати ХЛ визначення кобальту в модельних розчинах  
( $n = 4$ ,  $P = 0,95$ ), мкг/5,0 мл

Уведено	Знайдено	$S_x$	$S_r$ , %
0,080	0,076	0,007	8,8
0,250	0,270	0,014	5,2
0,400	0,460	0,023	5,0
0,500	0,556	0,013	2,4

За чутливістю реакція значно поступається реакції без активатора  $\text{NH}_3$  на фоні некомплексувального боратного буфера при  $\text{pH} = 8,5$  [5]. Причиною цього, як зазначено вище, є швидка і домінуюча пасивація окисненої форми Со, що не сприяє циклу перетворення ступенів його окиснення.

Визначенню кобальту у вибраних умовах не заважають іони лужноземельних металів,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , а вплив іонів  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  відчувається за 10-разового перевищення їхньої концентрації над  $C_{\text{Со}}$ . Їхній вплив усувають уведенням у розчин комплексу III до  $\leq 10^{-6}$  М.

Цікавим виявився вплив  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , який, комплексуючи сторонні йони, стабілізує світіння в реакції за участю Со(II). Така дія пірофосфату на ХЛ потребує додаткового дослідження.

Отже, запропонована методика ХЛ визначення кобальту в аміачному середовищі є простою в реалізації і не потребує дефіцитних реагентів. Недолік методики – порівняно невисока чутливість визначення кобальту ( $\sim 10^{-7}$  М), зумовлена специфікою дії  $\text{NH}_3$  – пасиватора окисненої форми кобальту. Це важливий і корисний приклад стосовно вибору активатора.

1. Патент на корисну модель № 87441. Спосіб хемілюмінесцентного визначення нікелю / Зінчук В. К. Опубліковано 10.02.2014. Бюл. № 3.
2. Бабко А. К., Данилова В. Н. Концентрирование и определение кобальта в металлическом никеле // Заводская лаборатория. 1964. № 10. С. 1198–1200.
3. Скоробогатый Я. П. Хемілюмінесцентное определение кобальта в солях никеля // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 3. С. 309–311.

4. Зінчук В. К., Франків М. Я. Хемилюминесцентное определение примеси кобальта в сульфате меди // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. № 1. С. 14–15.
5. Зінчук В. Хемилюминесцентний метод визначення кобальту у природних водах // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 142–146.
6. Калиниченко И. Е., Игольников В. Е. Прибор для хемилюминесцентного анализа // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. № 6. С. 614–616.

## CHEMILUMINESCENT METHOD FOR DETERMINATION OF COBALT

V. Zinchuk, S. Bagday

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Influence of ammonia on chemiluminescence in reaction of luminol with peroxysalt  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  as a potential activator of cobalt(II) has been studied.

The optimal conditions for chemiluminescent reaction are ammoniac buffer solution with  $\text{pH}=8.2$  and sequence of mixing the reagents when solution of cobalt(II) is added to the mixture of ammoniac buffer, luminol and oxidant. At this optimal conditions the we did not notice the activation influence of ammonia on cobalt(II) and the detection limit of chemiluminescent determination of cobalt(II) is much worse than in the case of borate buffer with  $\text{pH}=8.5$  (6.0 ng/ml). The reason for this difference is the fast passivation of oxidized product of cobalt with formation of stable ammonia complex ( $\lg K=35.2$ ). This passivation prevents the formation of the active form of the oxidant required for the chemiluminescent reaction of luminol.

Simple chemiluminescent method for determination of cobalt in the ammoniac medium was elaborated.

*Key words:* luminol, chemiluminescence, cobalt, ammonia, determination.

Стаття надійшла до редколегії 09.09.2015

Прийнята до друку 12.01.2016