

## Аналітична хімія

УДК 543.535.379+546.56

### ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНА РЕАКЦІЯ ЛЮМІНОЛУ З ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ В АМІАЧНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА УЧАСТЮ МІДІ (II)

**В. Зінчук**

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

Уперше виявлено активувальну дію аміаку на мідь (II) у хемілюмінесцентній реакції люмінолу з пероксимоносульфатною кислотою. Вибрано оптимальні умови перебігу реакції і/та розроблено методикою хемілюмінесцентного визначення міді (II) у модельних розчинах з нижньою межею  $C_n = 0,05$  мкг/мл.

*Ключові слова:* люмінол, хемілюмінесценція, пероксимоносульфатна кислота, активування, мідь (II), визначення.

Одним зі способів підвищення чутливості визначення малих концентрацій перехідних металів у розчині є їхнє активування в реакціях окиснення субстратів окиснювачами, серед яких значне місце посідають пероксидні сполуки. Активаторами найчастіше є органічні комплексанти. Прикладом може бути диметилглюксим, який активує Ni(II) за наявності пероксимоносульфатної кислоти (ПМСК) [1] та в хемілюмінесцентній (ХЛ) реакції окиснення нею люмінолу ( $H_2L$ ) [2].

Активування Ni(II) у цих реакціях дало змогу значно підвищити чутливість та селективність його визначення. До неорганічних активаторів можна віднести аміак, який виявляє активувальну дію до йонів Co(II), полегшуючи зміну ступенів окиснення Co в каталітичній реакції дифеніламіносульфонату натрію з ПМСК [3].

Ми уперше виявили активувальну дію аміаку на Cu(II) у ХЛ реакції люмінолу з ПМСК, тому нашою метою тепер було дослідження оптимальних умов реакції та можливості її застосування для визначення малих концентрацій Cu. Реакція цікава ще й тому, що нема літературних даних стосовно активування Cu(II) іншими неорганічними сполуками.

Пероксикислоту синтезували за методикою [4] з деякими уточненнями й отримували її 0,01–0,02 М водні розчини, концентрацію яких визначали титриметричним йодометричним методом. Робочі  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М розчини ПМСК готували розведенням водою вихідного розчину. У процесі зберігання концентрацію таких розчинів контролювали йодометричним методом у фотометричному варіанті за поглинанням йона  $I_3^-$ , вимірюючи його значення на фотоелектроколориметрі ФЭК–56 М зі світлофільтром № 3 у кюветах з товщиною поглинального шару  $l = 30$  мм. Вміст  $NO_2^-$ -іонів у продуктах взаємодії ПМСК з  $NH_3$  визначали за реакцією Грісса [5] вимірюванням оптичної густини розчину на ФЭК–56 М зі світлофільтром № 5 та  $l = 20$  мм.

Розчин  $10^{-2}$  М люмінолу готували з перекристалізованого в 3 М НСІ препарату розчиненням наважки в 0,01 М NaOH, а робочий  $10^{-3}$  М розчин – розведенням вихідного водою. Використовували вихідний розчин Cu(II) з  $T = 1,0$  мг/мл, який одержували розчиненням наважки металеві Cu (чистота 99,9 %) у розведеній  $\text{HNO}_3$  (1:1). Робочий розчин з  $T = 0,01$  мг/мл отримували розведенням водою вихідного розчину.

У роботі користувалися свіжовиготовленим аміачним буферним розчином з рН = 8,0 на основі 0,1–0,2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а також тетраборатним з рН = 9,2. Розчини інших реагентів готували з препаратів марок х. ч. та ч. д. а. Для дослідів і виготовлення розчинів використовували двічі дистильовану воду. Інтенсивність ХЛ ( $I_{\text{ХЛ}}$ ) у відносних одиницях реєстрували на фотометрі [6], рН розчинів контролювали іономіром ЭВ-74.

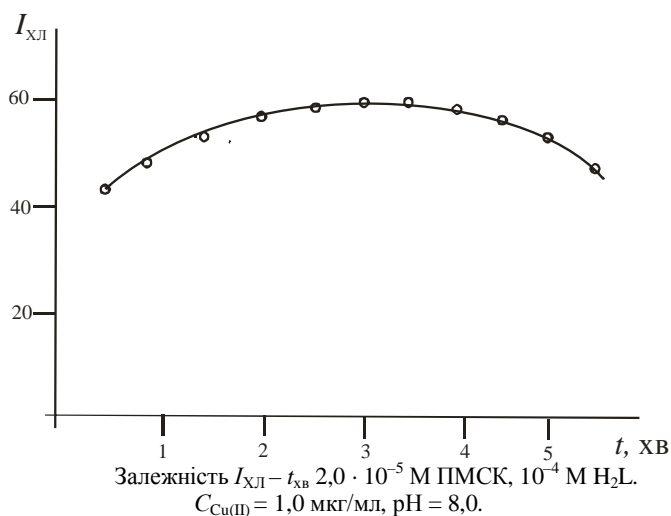
Порівняно висока активність Cu(II) у ХЛ реакції без активування за участю ПМСК у середовищі 0,2 М NaOH зафіксована у праці [7]. Таке середовище, проте, не сприяє селективності визначення Cu та не забезпечує належної стабілізації фонового сигналу, зумовленого побічною реакцією окиснення  $\text{H}_2\text{L}$  розчиненим киснем. Зниження рН розчину не дає належних результатів: сигнал від Cu(II) погано відтворюється, тому немає чіткої залежності між  $I_{\text{ХЛ}}$  та  $C_{\text{Cu(II)}}$ . Це добре ілюструють результати із застосуванням боратного буферного розчину з рН = 9,2. Імовірно, у цих умовах нема єдиної форми Cu(II), що підлягає окисненню пероксикислотою згідно з механізмом дії Cu(II) за схемою зміни ступеня окиснення Cu. Стабілізувати дію Cu(II) за цих умов можливо завдяки комплексоутворенню. Справді, спроби з  $\text{NH}_3$  засвідчили, що стабілізація Cu(II) в розчині сприяє її активуванню в ХЛ реакції окиснення  $\text{H}_2\text{L}$  пероксикислотою: світіння значно зростає у разі введення в розчин невеликого стосовно Cu(II) надлишку  $\text{NH}_3$ , достатнього для утворення аміаку. У складі такого комплексу Cu(II) легше окиснюється пероксикислотою, що сприяє її каталітичній дії в ХЛ реакції.

Вибір оптимальних умов перебігу ХЛ реакції ускладнений побічною реакцією окиснення  $\text{NH}_3$  пероксикислотою, кінцевим продуктом якої є йон  $\text{NO}_2^-$ . За наявності  $\text{H}_2\text{L}$  реакція супроводжується слабким світінням, яке залежить від  $C_{\text{NH}_3}$ . Використання боратного буферного розчину з уведенням невеликих вмістів  $\text{NH}_3$  позитивного результату не дало: сигнал  $I_{\text{ХЛ}}$  погано відтворювався, а чіткого зв'язку між  $I_{\text{ХЛ}}$  та концентрацією Cu(II) не було.

Задовільні результати отримали, використовуючи аміачний буферний розчин з рН = 8,0 на основі 0,1–0,2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Підвищення рН буферного розчину введенням більших вмістів  $\text{NH}_3$  призводить до впливу побічної реакції. При рН = 8,0 такий вплив мінімальний і відповідне світіння є складовою контрольованого значення фонового сигналу ( $I_{\text{ф}}$ ), зумовленого світінням у системі  $\text{H}_2\text{L}$ –ПМСК до введення Cu(II). Для стабілізації і відтворюваності значень  $I_{\text{ф}}$  розчин перед додаванням Cu(II) витримували близько 3 хв.

Надалі оптимальними вибрані  $2,0 \cdot 10^{-5}$  М ПМСК,  $10^{-4}$  М  $\text{H}_2\text{L}$ , а також послідовність змішування реагентів, коли до буферного розчину додавали розчини  $\text{H}_2\text{L}$ , ПМСК і після витримання суміші упродовж  $\sim 3$  хв та фіксації  $I_{\text{ф}}$  вносили досліджуваній на Cu(II) розчин у концентрації 1,0–20,0 мкг/мл у кінцевому об'ємі 5,0 мл. На рисунку показано вигляд кінетичної кривої  $I_{\text{ХЛ}} - t$ , хв.

Важливо, що в оптимальних умовах перебігу ХЛ реакції витрати ПМСК за час фіксації світіння до 10 хв значно перевищують вихід  $\text{NO}_2^-$  у реакції ПМСК з  $\text{NH}_3$  навіть без  $\text{Cu(II)}$ . Це засвідчує, що світіння виникає за участю активних проміжних продуктів взаємодії ПМСК з  $\text{NH}_3$ , яким є радикальні форми кисню, зокрема, супероксид-аніон радикал  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ , непрямим доказом наявності їх у продуктах є гасіння світіння малими концентраціями аскорбінової кислоти та  $\text{OsO}_4$ .



За наявності  $\text{Cu(II)}$  витрати ПМСК дещо зростають унаслідок реакції розкладання ПМСК, що узгоджується з невисокою активністю  $\text{Cu(II)}$  у ХЛ реакції. Зазначимо також, що наявність  $\text{Cu(II)}$  у розчині не впливає на вихід  $\text{NO}_2^-$ , а це підтверджує участь  $\text{Cu(II)}$  в основній реакції з ПМСК.

Нижче наведемо методику ХЛ визначення  $\text{Cu(II)}$  у модельних розчинах.

#### Методика ХЛ визначення $\text{Cu(II)}$ у модельних розчинах.

У кювету ХЛ фотометра вносили 2,0 мл аміачного буферного розчину з рН = 8,0, по 0,50 мл  $2,0 \cdot 10^{-4}$  М розчину ПМСК,  $10^{-3}$  М розчину  $\text{H}_2\text{L}$  та воду до загального об'єму 5,0 мл. Розчин добре перемішували, фіксуємо час початку реакції. Кювету ставили у кюветне відділення фотометра, відкривали шторку і на 2-й чутливості приладу вимірювали значення  $I_{\text{ХЛ}}$  через 3 хв у відносних одиницях, яке відповідає фоновому сигналу  $I_{\text{ф}}$  у межах кількох одиниць. Далі вносили досліджуваній на  $\text{Cu(II)}$  розчин, вичікуючи досягнення  $I_{\text{макс}}$ . Різниця  $I_{\text{макс}} - I_{\text{ф}}$  є мірою концентрації  $\text{Cu(II)}$ . У межах 0,1–2,0 мкг/мл залежність  $I_{\text{х}} - C_{\text{Cu(II)}}$  є лінійною, і її описує рівняння  $I_{\text{х}} = -2 + 55C_i$ , де  $C_i$  – концентрація  $\text{Cu(II)}$ , мкг/мл. Дисперсія залежності  $S_0^2 = 1$ . Нижня межа визначення  $\text{Cu}$  за  $3s$ -критерієм становить близько 0,05 мкг/мл. Методика апробована аналізом ряду модельних розчинів, які містили  $\text{Cu(II)}$ . Правильність результатів аналізу перевіряли способом “уведено–знайдено” (див. таблицю).

За оптимальних умов визначенню Cu(II) не заважають десятикратні надлишки йонів Zn(II), Cd(II), стократні надлишки йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Заважають близькі до сумірних з Cu(II) вмісти Fe(III), Ni(II), Co(II), Mn(II), вплив яких усували введенням у розчин невеликих кількостей  $10^{-2}$  М розчину натрію пірофосфату. Комплексон III повністю гасить світіння внаслідок зв'язування Cu(II) у комплекс.

Результати визначення Cu(II) у модельних розчинах,  
( $n = 4$ ,  $P = 0,95$ ) мкг/мл

Уведено Cu	Знайдено Cu	$S_x$	$S_r$ , %
0,30	0,29	0,032	11,0
0,50	0,52	0,042	8,1
0,80	0,81	0,035	4,4
2,00	2,03	0,073	3,6

Уперше виявлено активувальну дію аміаку на Cu(II) у хемілюмінесцентній реакції люмінолу з пероксимонсульфатною кислотою. Розроблено методику визначення малих вмістів Cu(II), яка вирізняється порівняно високою чутливістю, експресністю, простотою реалізації і не потребує дефіцитних реагентів.

1. Зінчук В. К. Взаємодія нікелю (II) з диметилгліоксимом в присутності перокси-моносульфатної кислоти // Вопр. хімії і хім. технології. 2007. № 5. С. 9–11.
2. Патент на корисну модель № 87441. Спосіб хемілюмінесцентного визначення нікелю / В. К. Зінчук Опубліковано 10.02.2014. Бюл. № 3.
3. Зінчук В., Григорська О. Реакція розкладання пероксимонсульфатної кислоти в аміачному середовищі та використання її в аналізі // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 147–150.
4. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М. Е. Позина. М.: ГХИ, 1951. 175 с.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
6. Калиниченко И. Е., Игольников В. Е. Прибор для хемилуминесцентного анализа // Укр. хім. журн. 1973. Т. 39. № 6. С. 614–616.
7. Стадничук Е. Н., Зінчук В. К., Тарас О. Б., Веселовская О. О. Хемилуминесцентное определение меди и никеля в природных водах // Химия и технология воды. 1998. № 5. С. 472–475.

**CHEMILUMINESCENT REACTION OF LUMINOL  
WITH PEROXYMONOSULFURIC ACID IN AMMONIAC MEDIUM  
IN THE PRESENCE OF COPPER (II)**

**V. Zinchuk**

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

Activation influence of ammonia on copper (II) in chemiluminescent reaction of luminol with peroxymonosulfuric acid has been noticed for the first time. For decrease of influence of competitive reaction of oxidation of ammonia by peroxymonosulfuric we chose ammoniac buffer solution with pH=8.0. In such medium influence of ammonia provides the minimum value of base-line signal of chemiluminescent reaction.

Presence of ammonia in buffer solution promotes the catalytic action of copper(II), facilitating the change of oxidization degree of catalyst in a reaction with peroxymonosulfuric acid. The active radical forms of oxygen generated during this process are necessary for "light" transformation of luminol.

Chemiluminescent method for determination of trace contents of copper in modelling solutions with detection limit 0.05 µg/ml was elaborated. This method is simple, express, without the use of expensive reagents and equipment.

*Key words:* luminol, chemiluminescence, peroxymonosulphuric acid, copper, activation.

Стаття надійшла до редколегії 05.09.2014  
Прийнята до друку 30.12.2014