

УДК 543.546.74: 535. 379

ВПЛИВ ДИМЕТИЛГЛЮКСИМУ НА ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ В РЕАКЦІЇ ЛЮМІНОЛУ З ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ ЗА НАЯВНОСТІ НІКЕЛЮ (II)

В. Зінчук

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

Уперше виявлено активувальну дію диметилглюксиму на нікель (II) у хемілюмінесцентній реакції люмінолу з пероксимоносульфатною кислотою. Розроблено методику хемілюмінесцентного визначення нікелю у модельних розчинах та водах з нижньою межею $C_n = 0,4$ нг/мл.

Ключові слова: хемілюмінесценція, люмінол, пероксимоносульфатна кислота, диметилглюксим.

Розроблення нових методів чи вдосконалення наявних в аналізі малих концентрацій металів є одним з основних напрямів розвитку сучасної аналітичної хімії.

Використання пероксидів, зокрема пероксикислот, виявилось ефективним у каталіметрії, у тім числі й хемілюмінесцентному аналізі. Завдяки вищій порівняно з H_2O_2 окиснювальній здатності пероксикислот їхнє застосування виявилось перспективним і в разі визначення Ni в різних об'єктах [1–4]. Виправданим виявилось застосування в практиці аналізу і пероксимоносульфатної кислоти (ПМСК, H_2SO_5 , кислота Карб). Завдяки високій окиснювальній здатності, стійкості розведених водних розчинів та простій методиці отримання ПМСК перевершує аліфатичні пероксикислоти.

Успішним стало використання ПМСК для фотометричного визначення Ni за реакцією з диметилглюксимом (H_2Dm) [5]. За оптимальних умов аналізу при $pH = 9-10$ результати формування коричневої сполуки (КС) як продукту реакції, є надійнішими порівняно з використовуваними окиснювачами – пероксидисульфатом та йодом. Зазначимо, що КС є стабільною у часі, а також у разі додавання комплексу III чи луку.

Достатньо чутливим є хемілюмінесцентний (ХЛ) метод визначення Ni за реакцією окиснення люмінолу (H_2L) пероксимоносульфатом з $C_n = 1,8$ нг/мл [6], однак виконання реакції в лужному середовищі (0,2 М NaOH) не забезпечує належної селективності і відтворюваності визначень через значний фоновий сигнал та його коливання.

Ми вперше виявили активувальну дію диметилглюксиму на Ni(II) у ХЛ реакції H_2L з ПМСК, тому нашою метою було дослідження умов перебігу ХЛ реакції та можливості її використання для визначення малих концентрацій Ni.

Пероксикислоту синтезували за методикою [7] з деякими уточненнями і контролем концентрації її розчинів за [8].

Розчин 10^{-2} М H_2L готували з перекристалізованого в 3 М HCl препарату розчиненням наважки в 0,01 М $NaOH$, а робочий 10^{-3} М розчин – розведенням вихідного водою. Розчин тетраборату натрію 0,05 М готували з препарату марки х.ч., нікелю (II) – з металу чистоти 99,99 %. Використовували насичений $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ М водний розчин H_2Dm . Розчини інших реагентів готували з препаратів марок х.ч. та ч.д.а. Для виготовлення розчинів використовували бідистилят.

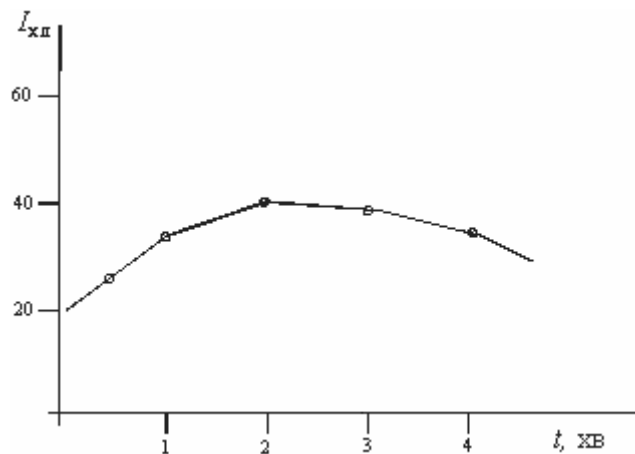
Оптичну густину розчинів KC та I_3^- вимірювали на фотоколориметрі ФЭК-56М (світлофільтри № 4 та № 3) в кюветках з товщиною поглинального шару $l = 10$ та 30 мм, відповідно.

Інтенсивність ХЛ ($I_{ХЛ}$) у відносних одиницях та рН розчинів вимірювали за рекомендаціями [8].

Без H_2Dm ХЛ активність $Ni(II)$ у середовищі з рН 8–10 є незначною, що узгоджується з його низькою активністю в реакції розкладання ПМСК за цих умов. Наприклад, при рН = 9,2 і $C_{ПМСК} = 1,0$ мкмоль/5,0 мл швидкість розкладання ПМСК становить $\sim 0,0016$ мкмоль/хв, а за наявності 0,05 мкмоль $Ni(II)$ /5,0 мл – 0,0020 мкмоль/хв.

У системі $Ni(II)$ –ПМСК– H_2Dm час формування KC при рН = 9,2 залежить від концентрації учасників реакції і є в межах 2–10 хв, а присутність H_2L не впливає на цей процес і вихід KC .

За наявності H_2L зростає $I_{ХЛ}$, а форма кінетичної кривої $I_{ХЛ}$ – час змінюється залежно від C_{Ni} : від звичайної експоненти з порівняно швидким зменшенням $I_{ХЛ}$ у разі додавання останнім $Ni(II)$ у значних концентраціях до повільного наростання $I_{ХЛ}$ за малих C_{Ni} (див. рисунок). Ця форма є вигідною для визначення Ni , оскільки I_{max} досягається за ~ 2 хв, що сприяє надійнішому вимірюванню сигналу та відтворюваності результатів.



Залежність $I_{ХЛ}$ – t; $C_{Ni} = 5 \cdot 10^{-8}$ М, $C_{ПМСК} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{H_2Dm} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, рН = 9,2

Наголосимо, що хоча світіння в системі $H_2L-Ni(II)-PMCK-H_2Dm$ виникає в процесі формування КС, проте немає кореляції між $I_{ХЛ}$ і поглинанням КС: I_{max} досягається за коротший проміжок часу, ніж A_{max} для КС. Це є свідченням нестационарного характеру процесу ХЛ, тобто $I_{ХЛ}$ визначена концентрацією ключового проміжного продукту окиснення H_2L (діазохінон) та необхідних для світлового шляху перетворення H_2L радикалів O_2^- . Непрямим доказом його участі в ХЛ перетворенні H_2L є те, що світіння гасять акцептори цього радикала – аскорбінова кислота та OsO_4 , – повністю гасять світіння в концентраціях, на два-три порядки менших від концентрацій основних учасників реакції.

Ми отримали дані стосовно витрат ПМСК у системі з H_2Dm : вони зростають порівняно з витратами без H_2Dm і свідчать про помітний вплив $Ni(II)$ на процес (Δm_1) (табл. 1).

Таблиця 1

Витрати ПМСК (Δm_1 та Δm_2), мкмоль/5,0 мл у системі $Ni(II)-PMCK-H_2Dm$ залежно від послідовності додавання H_2SO_4 та KI ;
1,0 мкмоль ПМСК/5,0 мл, 2,0 мкмоль H_2Dm /5,0 мл, pH = 9,2

мкмоль $Ni(II)$ /5,0 мл	Δm_1 ПМСК/мкмоль Ni	Δm_2 ПМСК/мкмоль Ni
0,043	3,1	0,70
0,085	2,5	0,44
0,127	2,0	0,62
0,170	1,8	0,58

Дані табл. 1 отримані за 10 хв взаємодії компонентів після підкислення розчинів додаванням надлишку KI і фотометрування розчинів I_3^- . У разі підкислення розчин КС знебарвлюється (імовірно, відновлюється Ni у вищих ступенях окиснення) і визначається частка ПМСК, що залишилась (дослід 1). За різницею введеної кількості і тої, що залишилась, отримуємо витрати ПМСК за час формування КС (Δm_1).

Імовірно, ці витрати складаються з тих, що витрачені на окиснення $Ni(II)$ та побічний (каталітичний) процес розкладання ПМСК. Якщо до розчину КС спочатку додати KI , а потім розчин підкислити (дослід 2), то різниця між уведеною кількістю ПМСК і тою, що залишилась, відповідає сумі окиснювачів: Ni у вищому ступені окиснення та частини ПМСК, витраченої в побічному процесі розкладання. Баланс кількості ПМСК, витраченої в досліді 1 та 2, дає вміст ПМСК, витрачений на окиснення $Ni(II)$ (Δm_2). Ці дані є доказом перетворення $Ni(II)$ до вищих ступенів окиснення під час утворення КС.

Констатувати вищий ступінь окиснення Ni в КС можна і на підставі результату такого досліді: розчин КС витримували в часі до негативної реакції на ПМСК (стабільність поглинальної здатності КС в часі та відсутність ХЛ здатності), підкислювали, додавали KI і вимірювали $A_{I_3^-}$, що відповідає вмісту Ni у вищому ступені окиснення (m_2) (див. табл. 1).

Висока активність Ni в ХЛ реакції за наявності H_2Dm використана для розроблення методики визначення малих концентрацій Ni . Вибрано оптимальним pH = 9,2 перебігу ХЛ реакції, яке є спільним і для процесу формування КС.

Порівняно з лужним середовищем (0,2 М $NaOH$) [6] при pH = 9,2 та за наявності H_2Dm є вищою чутливістю визначення за мінімального і відтвореного

значення фону. Лінійна залежність між I_{\max} і C_{Ni} у межах 2–40 нг Ni/5,0 мл є зафіксована при $2 \cdot 10^{-5}$ М ПМСК, $8 \cdot 10^{-5}$ М H_2Dm та 10^{-4} М H_2L . Оптимальною є послідовність змішування, коли до розчину, що містить ПМСК, H_2Dm та H_2L , витриманого ~ 2 хв (значення фону, $I_{\text{ф}}$), додавали досліджуваний на Ni розчин і вимірювали I_{\max} . Якщо останнім додавати розчин ПМСК, а тим більше ще й через деякий час, то залежність $I_{\max}-C_{\text{Ni}}$ відхиляється від лінійної внаслідок повільної дезактивації продукту Ni(II) з H_2Dm .

Нижче наведено методику та результати ХЛ визначення Ni у модельних розчинах (табл. 2).

Методика визначення Ni у модельних розчинах. У кювету ХЛ фотометра вносили 2,0 мл 0,05 М розчину тетраборату натрію, по 0,50 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину ПМСК, $4 \cdot 10^{-3}$ М H_2Dm , 10^{-3} М H_2L та воду до загального об'єму 5,0 мл. Розчин добре перемішували. Кювету ставили у відділення фотометра, відкривали шторку і на другій чутливості приладу вимірювали I_{\max} у відносних одиницях ($I_{\text{ф}}$). Далі вносили досліджуваний на Ni розчин і вичікували досягнення I_{\max} . Різниця між $I_{\max} - I_{\text{ф}} = I_x$ є мірою концентрації Ni. У межах 3,0–40,0 нг Ni/5,0 мл залежність I_x-C_{Ni} є лінійною, її рівняння має вигляд $I_x = 3,50m_i$, де m_i – вміст Ni, нг/5,0 мл. Дисперсія цієї залежності $S_0^2 = 0,12$, а нижня межа визначення Ni за 3 σ -критерієм становить близько 2 нг Ni/5,0 мл ($\sim 7 \cdot 10^{-9}$ М). Результати визначення Ni у модельних розчинах наведені в табл. 2.

Визначенню Ni не заважають 100-разові (стосовно Ni) надлишки Fe(III), Cu(II), великі ($> 10^3$ -разові) – лужноземельних металів, сульфатів, хлоридів. Комплексон III дезактивує Ni(II), бо запобігає утворенню КС унаслідок зв'язування його у міцний комплекс, а тому гасить світіння. Сумірні з Ni концентрації Co(II) сповільнюють процес утворення КС, а тому зменшують $I_{\text{ХЛ}}$.

Таблиця 2

Результати ХЛ визначення Ni у модельних розчинах, \bar{m}_i , нг/5,0 мл ($n = 4, P = 0,95$)

Уведено Ni, \bar{m}_i	Знайдено Ni, \bar{m}_i	S_x	S_f
3,0	3,5	0,44	0,13
5,0	4,8	0,42	0,08
10,0	10,0	0,33	0,03
40,0	39,8	0,49	0,01

Отримані дані використані для визначення вмісту Ni у природних водах. Метод дає змогу це зробити, оскільки ГДК для Ni становить 20 мкг/л, а інтервал лінійної залежності I_x-C_{Ni} в умовах, наведених вище, – 0,6–8,0 мкг/л, що свідчить про можливість прямого (без концентрування) визначення Ni, якщо не зважати на вплив сторонніх компонентів природних вод і передусім органічних речовин, які, як добре відомо, гасять світіння в реакціях окиснення H_2L . Приблизною оцінкою вмісту органіки у водах є значення перманганатної окиснюваності, ГДК для якої становить 4,0 мг $\text{O}/\text{дм}^3$. Якщо це значення $< 0,5$, то можливе пряме визначення Ni з використанням способу добавок. Пряме визначення Ni ми виконали у воді зі свердловини с. Сокильники (Львівська обл.): знайдено 12,5 мкг Ni/л, а контрольним фотометричним методом за реакцією утворення КС – 14,0 мкг/л.

У переважній більшості пробопідготовка води для аналізу передбачає руйнування органічних речовин окисненням після випаровування проб до сухого залишку. Нижче наведено методику ХЛ визначення Ni з використанням подібної пробопідготовки.

Методика визначення Ni у водах. Пробу води об'ємом 100 мл випаровували на піщаній бані до сухого залишку, який тричі з подальшим випаровуванням обробляли 2,0 мл конц. HNO_3 . Залишок змочували розчином HCl (1:1), видаляючи кислоту випаровуванням. Операцію повторювали двічі. Після охолодження залишок розчиняли в 5,0 мл 0,005 М HCl і в аликвоті визначали Ni способом добавок за описаною вище методикою. Результати аналізу природних вод наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення Ni у водах, мкг Ni/л ($n = 5, P = 0,95$)

Місце відбору проби	Знайдено Ni	S_x	S_T
Кімната 207а, хімічний факультет ЛНУ ім. І. Франка, водопровід	0,83	0,07	0,08
Водопровід, Волинь, м. Володимир-Волинський	1,50	0,21	0,17
Водопровід, с. Збиранка Жовківського району Львівської обл.	2,75	0,19	0,07

Отже, ми вперше виявили активувальну дію диметилглюксиму на Ni(II) в хемілюмінесцентній реакції люмінолу з пероксимонсульфатною кислотою. Розроблена методика визначення нікелю у модельних розчинах та водах, яка є простою в реалізації, не потребує дефіцитних реактивів, вирізняється високою чутливістю та задовільною як для мікромістів, точністю.

1. *Скоробогатий Я. П., Зінчук В. К.* Кинетическое определение микроколичеств никеля по реакции окисления 1-нафтиламина перкапреновой кислотой // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 8. С. 1587–1589.
2. *Скоробогатий Я. П., Зінчук В. К.* Хемилюминесцентное определение микропримеси никеля в щелочах высокой чистоты // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 4. С. 819–821.
3. *Зінчук В. К., Скоробогатий Я. П.* Хемилюминесцентное определение никеля в природных водах // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 6. С. 461–465.
4. *Зінчук В. К., Скоробогатий Я. П.* Хемилюминесцентное определение микроколичеств никеля в солях меди // Тр. химии и хим. технологии. 1973. № 4. С. 117–119.
5. *Зінчук В. К.* Взаємодія нікелю (II) з диметилглюксимом в присутності пероксимонсульфатної кислоти // Вопр. химии и хим. технологии. 2007. № 5. С. 9–11.
6. *Стадничук Е. Н., Зінчук В. К., Тарас О. Б., Веселовская О. О.* Хемилюминесцентное определение меди и никеля в природных водах // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 5. С. 472–476.
7. *Перекись водорода и перекисные соединения* / Под ред. М.Е. Позина. М.: ГХИ, 1951. 175 с.
8. *Зінчук В., Вірт Г.* Хемілюмінесцентний метод визначення пероксимонсульфатної кислоти // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 197–201.

INFLUENCE OF DIMETHYLGLYOXIME ON CHEMILUMINESCENCE IN THE REACTION OF LUMINOL WITH PEROXYMONOSULFURIC ACID IN THE PRESENCE OF NICKEL (II)

V. Zinchuk

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

The activation influence of dimethylglyoxime on nickel(II) in chemiluminescent reaction of luminol with peroxymonosulphuric acid has been detected for the first time. This phenomenon facilitates the sensitivity enhancement of the determination of nickel low concentrations.

The increase of luminescence is caused by the accumulation of oxygen radical forms on the process of brown compound formation in the system nickel(II) – peroxymonosulphuric acid – dimethylglyoxime, which lead the “light” route of luminol transformation.

The optimum conditions of chemiluminescent reaction carrying out have been selected. The nickel determination method has been elaborated in model solutions with the detection limit 0.4 ng/ml, as well as in waters without preliminary concentration in case the permanganate value does not exceed 0.5 mg O per dm³. If the permanganate value of water is larger, the sample preparation for the analysis suggests the oxidation of organic substances after the evaporation of a sample to a solid residue.

The method of nickel chemiluminescent determination is simple in performing, does not need rare reagents and is notable for high sensitivity and satisfactory accuracy as for trace amounts.

Key words: luminol, peroxymonosulphuric acid, chemiluminescence, nickel, sensitivity.

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА НА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В РЕАКЦИИ ЛЮМИНОЛА С ПЕРОКСИМОНОСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЯ (II)

В. Зинчук

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 790005 Львов, Украина*

Впервые выявлено активирующее действие диметилглиоксима на никель (II) в хемилюминесцентной реакции люминола с пероксимонсерной кислотой.

Разработано методику хемилюминесцентного определения никеля в модельных растворах и водах с нижним пределом $C_{\text{н}} = 0,4$ нг/мл.

Ключевые слова: хемилюминесценция, люминол, пероксимонсерная кислота, диметилглиоксим.

Стаття надійшла до редколегії 18.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013