

УДК 543:535.379:54.39

ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

В. Зінчук, Г. Вірт

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

Вивчено умови перебігу хемілюмінесцентної реакції люмінолу з пероксимоносульфатною кислотою в аміачному середовищі. Розроблено методику хемілюмінесцентного визначення пероксимоносульфатної кислоти з нижньою межею $C_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-7}$ М.

Ключові слова: хемілюмінесценція, люмінол, пероксимоносульфатна кислота.

Пероксимоносульфатна кислота (ПМСК, H_2SO_5 , Каро) виявилась перспективним реагентом-окиснювачем в аналізі, зокрема, каталіметрії. Ефективними є використання ПМСК у хемілюмінесцентному (ХЛ) аналізі за реакцією з люмінолом (H_2L). Наприклад, розроблено методики ХЛ визначення Mn [1], Cu та Ni [2] у природних водах, Co – у сульфаті $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [3]. За допомогою ПМСК поліпшено метрологічні характеристики фотометричного визначення Ni за реакцією з диметилгліоксимом [4].

Хемілюмінесцентну реакцію окиснення H_2L проводять, зазвичай, у лужному середовищі, створеному гідроксидами NaOH чи KOH. За таких умов доведена можливість ХЛ визначення ПМСК з $C_{\text{н}} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ М [5].

Ми виявили яскраве світіння в реакції H_2L з ПМСК в аміачному середовищі, де характер кінетичних кривих інтенсивність ХЛ–час ($I_{\text{ХЛ}}-t$) відмінний від кривих, отриманих у середовищі NaOH чи KOH зі швидким наростанням $I_{\text{ХЛ}}$ до максимального значення з подальшим зменшенням за експоненціальним законом. У середовищі NH_3 залежність $I_{\text{ХЛ}}-t$ є складнішою і її форма визначена, передусім, концентраціями NH_3 та ПМСК. Загальним є повільне збільшення $I_{\text{ХЛ}}$ до $I_{\text{макс}}$.

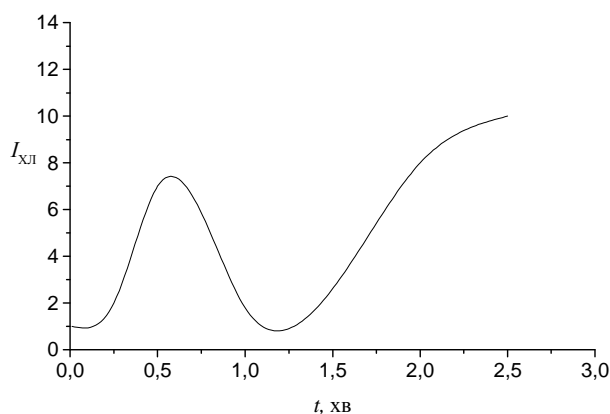
Нашим завданням було дослідження умов перебігу ХЛ реакції H_2L з ПМСК у середовищі NH_3 та її застосування для визначення ПМСК.

Перокси кислоту синтезували за методикою [6] з деякими уточненнями, отримуючи вихідні 0,01–0,02 М водні розчини з контролем їхньої концентрації йодометричним титриметричним методом. Робочі (10^{-3} – 10^{-4} М) розчини ПМСК готували розведенням водою вихідного розчину, а їхню концентрацію визначали йодометричним методом у фотометричному варіанті за поглинанням іона I_3^- . Вихідні й робочі розчини ПМСК були стабільними в часі за умови, що їхнє рН є у межах 3–4. Розчин H_2L 10^{-2} М готували з перекристалізованого в 3 М HCl препарату розчиненням його наважки в 0,01 М NaOH. Робочий 10^{-3} М розчин H_2L готували розведенням водою вихідного розчину. В роботі використовували 5 М розчин NH_3 , отриманий ізотермічною перегонкою. Для контролювання вмісту йона NO_2^- користувалися методом Грісса за рекомендаціями [7]. Решту розчинів реагентів готували з препаратів марки х.ч. та ч.д.а. Для виготовлення розчинів використовували бідистилат.

Оптичну густину розчинів вимірювали на приладах Spekol-11 ($\lambda = 350$ нм, $l = 10$ мм) та ФЭК-56 М (світлофільтри № 3 та № 5, $l = 30$ мм). Інтенсивність ХЛ у відносних одиницях реєстрували на фотометрі [8]. Реакцію проводили у плоскодонній циліндричній кюветі діаметром 30 мм і висотою 40 мм. Об'єм розчину становив 5,0 мл. Значення рН розчинів вимірювали на іонометрі ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом та хлоридсрібним електродом порівняння.

Для реалізації поставленого завдання вибрали оптимальні умови перебігу ХЛ реакції: вплив послідовності змішування компонентів, концентрацій NH_3 , H_2L , ПМСК, а також пероксидів H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, пірофосфату $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ та іонів $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ на $I_{\text{ХЛ}}$ та кінетику ХЛ.

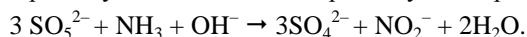
Як оптимальну вибрали $C_{\text{NH}_3} = 0,1$ М. За таких умов у перші хвилини спостереження кінетична крива ХЛ проходить через максимум ($I_{\text{макс}}$) (див. рисунок), значення якого є мірою $C_{\text{ПМСК}}$. В 0,1 М NH_3 , на відміну від інших його концентрацій, ліпша відтворюваність результатів вимірювання $I_{\text{макс}}$ за низького і порівняно стабільного фону впродовж перших хвилин вимірювання $I_{\text{ХЛ}}$.



Залежність $I_{\text{ХЛ}} - t$. $C_{\text{NH}_3} = 0,1$ М; $C_{\text{H}_2\text{L}} = 10^{-4}$ М; $C_{\text{ПМСК}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ М

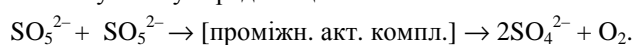
За літературними даними, взаємодія сильних окиснювачів з NH_3 є складним процесом з наявністю паралельних реакцій, які мають проміжні стадії, де формуються активні проміжні продукти. Описані і використані в аналізі реакції окиснення NH_3 пероксидом водню [9] та вільним бромом [10], у продуктах яких виявлено йони NO_2^- та вільний азот, відповідно.

У досліджуваній нами реакції ПМСК з NH_3 виявлено і кількісно оцінено витрати ПМСК, які перевищують вихід NO_2^- , передбачуваний рівнянням



Про перебіг реакції з виділенням N_2 свідчило "хитання" значень $I_{\text{ХЛ}}$, особливо помітне в разі значних C_{NH_3} ($>1,0$ М).

Яскрава ХЛ у системі H_2L -ПМСК- NH_3 є ознакою участі активних форм кисню, зокрема, радикала O_2^- , який утворюється на проміжних стадіях самочинного розкладання ПМСК в лужному середовищі:



Аніон-радикал O_2^- є ключовим компонентом ХЛ реакції за участю H_2L , бо веде гілку його “світлового” перетворення. Свідченням утворення радикала O_2^- є гасіння світіння його акцепторами – аскорбіновою кислотою та OsO_4 , які повністю гасять світіння в концентраціях, на 2–3 порядки менших від концентрації основних учасників реакції.

Яскраве світіння в системі H_2L –ПМСК– NH_3 за невеликими витратами H_2L ($\lambda = 350$ нм) в часі свідчать про високий квантовий вихід ХЛ завдяки ефективному нагромадженню радикала O_2^- та його реакції з діазхіноном, який вважають однією з проміжних сполук при окисненні H_2L .

Важливий чинник, який впливає на $I_{ХЛ}$ у досліджуваній реакції і який треба враховувати в разі визначення ПМСК, це – послідовність змішування розчинів компонентів. Оптимальною є така послідовність, за якою останнім додається розчин ПМСК до аміачного розчину H_2L . Якщо останнім додавати розчин H_2L , то характер залежності $I_{ХЛ}-t$ змінюється з часом витримки системи NH_3 –ПМСК – дуже повільне збільшення $I_{ХЛ}$ в часі та досягнення стабільного його значення. Час досягнення такого значення зростає з часом витримки. Різна форма залежностей $I_{ХЛ}-t$ зі зміною послідовності змішування компонентів свідчить про нестационарний характер ХЛ, бо відображає визначальний вплив на ХЛ проміжних продуктів перетворення ПМСК та H_2L .

За вибраної $C_{NH_3} = 0,1$ М та сталої $C_{ПМСК}$ $I_{макс}$ лінійно зростає зі збільшенням C_{H_2L} в межах $10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ М. Більші концентрації H_2L дещо змінюють форму кривих $I_{ХЛ}-t$, тому за оптимальну вибрано $C_{H_2L} = 10^{-4}$ М. Отже, для визначення $C_{ПМСК}$ взято $C_{NH_3} = 0,1$ М, $C_{H_2L} = 10^{-4}$ М та названу вище послідовність змішування.

Методика визначення ПМСК. У кювету ХЛ фотометра вносили 0,5 мл 1,0 М NH_3 , 0,5 мл 10^{-3} М розчину H_2L , воду до загального об’єму 5,0 мл і під час перемішування розчин ПМСК. Кювету ставили у відділення фотометра, відкривали шторку і вимірювали значення $I_{ХЛ}$ упродовж 2,5–3,0 хв. Будували залежність $I_{ХЛ}-t$, що має форму кривої з максимумом (див. рисунок). За міру $C_{ПМСК}$ брали значення $I_{макс}$ у відносних одиницях, враховуючи значення фонового сигналу ($I_{ХЛ}$ для розчину без ПМСК). У межах $(0,5-5,0) \cdot 10^{-6}$ М ПМСК залежність $I_{макс}-C_{ПМСК}$ є лінійною і слугує градуированим графіком для визначення $C_{ПМСК}$, рівняння якого має вигляд $I_{макс} = -5 + 11,3 C$, де C – концентрація ПМСК у кінцевому розчині, $M \cdot 10^6$. Правильність аналізу перевірили способом “уведено–знайдено” (див. таблицю).

Результати ХЛ визначення $C_{ПМСК}$
($C_{NH_3} = 0,1$ М, $C_{H_2L} = 10^{-4}$ М, $n = 4$, $P = 0,95$)

Уведено $C, M \cdot 10^6$	Знайдено $C, M \cdot 10^6$	$S_x \cdot 10^6$	$S_r, \%$
1,32	1,20	0,14	10,6
3,08	2,97	0,17	5,5

За результатами дослідження оцінили $C_{ц}$, яке становить $5 \cdot 10^{-7}$ М. Його мірою є $I_{макс}$, що удвічі перевищує значення фону. За чутливістю метод поступається ХЛ визначенню ПМСК у 0,2 М NaOH [5], однак переважає його завдяки невеликому і

стабільному значенню фону, що забезпечує ліпшу відтворюваність результатів. Методика необхідна в ході дослідження механізму реакцій за участю ПМСК, контролю концентрації її розведених розчинів під час зберігання.

Важливим було дослідження впливу інших пероксидів, зокрема, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, та можливість ХЛ визначення ПМСК за їхньої наявності, оскільки H_2O_2 утворюється під час синтезу ПМСК, а $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ є вихідним компонентом [6]. З'ясовано, що в 0,1 М NH_3 сам H_2O_2 зумовлює порівняно слабе світіння, а його наявність у системі з ПМСК не впливає на кінетику ХЛ, проте є позитивне відхилення сигналу від адитивності – $I_{\text{ХЛ}}$ від суміші ПМСК + H_2O_2 є більшою від суми інтенсивностей ХЛ від окремих компонентів. Таке відхилення спостерігають уже ви разі 20-кратного надлишку H_2O_2 щодо ПМСК, у зв'язку з огляду на що визначення ПМСК можливе за наявності менших концентрацій H_2O_2 .

Пероксидисульфат зумовлює значно слабше світіння, ніж H_2O_2 . Він теж не впливає на кінетику ХЛ, однак, подібно до H_2O_2 , за його наявності є позитивне відхилення від адитивності в разі ≥ 200 -кратного надлишку щодо ПМСК.

Зазначимо, що H_2O_2 та $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ практично не впливають на швидкість розкладання ПМСК в 0,1 М NH_3 , тому збільшення $I_{\text{ХЛ}}$ за їхньої наявності пов'язане з утворенням активних у хемілюмінесцентному перетворенні H_2L проміжних пероксидних форм.

Ми також отримали попередні дані щодо впливу $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на ХЛ у системі H_2L –ПМСК– NH_3 . З літературних даних відомо, що $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ є стабілізатором пероксидів, проте у випадку з ПМСК ефект від нього невеликий. Дія $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на ХЛ специфічна, оскільки він значно підсилює світіння в разі додавання його розчину в процесі світіння в системі H_2L –ПМСК– NH_3 . Це свідчить про неабияку роль проміжних продуктів взаємодії ПМСК з NH_3 чи розкладання ПМСК за наявності $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Наголосимо, що дія $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ на ХЛ сильніше виявляється в лужному середовищі гідроксидів KOH чи NaOH . Світіння зростає навіть за сумісної наявності ПМСК та $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ після додавання H_2L . Така різниця у дії $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ потребує детальнішого дослідження ще й тому, що $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ відомий як ефективний комплексант іонів перехідних металів.

Отримано також попередні дані стосовно дії на ХЛ у досліджуваній системі йонів Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Ag(I) , Zn(II) , Cd(II) . Їхня активність у ХЛ корелює з активністю в реакції розкладання ними ПМСК в 0,1 М NH_3 , що дає змогу розмістити їх у ряд $\text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Ag(I)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$.

1. Зінчук В.К., Ковальчук Е.Н. Хемілюмінесцентное определение марганца в природных водах // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 3. С. 265–268.
2. Стадничук Е.Н., Зінчук В.К., Тарас О.Б., Веселовская О.О. Хемілюмінесцентное определение меди и никеля в природных водах // Химия и технология воды. 1988. Т. 20. № 6. С. 472–475.
3. Зінчук В., Винницька М. Хемілюмінесцентний метод визначення кобальту у сульфаті нікелю // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. Вип. 47. С. 134–137.
4. Зінчук В.К., Федько Л.И. Фотометрическое определение никеля в природных водах // Зав. лаб. Диагностика материалов. 1997. № 10. С. 12–13.
5. Зінчук В.К., Стадничук Е.Н. Хемілюмінесцентное определение пероксимонсерной кислоты // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1050–1051.

6. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е. Позина. М.: ГХИ, 1951.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
8. Калиниченко И.Е., Игольников В.Е. Прибор для хемилюминесцентного анализа // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. № 6. С. 614–616.
9. Лошкарева Г.В. Новые реакции для открытия меди, кобальта и нитрита при помощи гваякола // Труды Урал. политехн. ин-та. 1956. Т. 57. С. 61–63.
10. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Козина И.З. Каталитическое определение малых количеств меди // Труды по химии и хим. технологии. 1962. № 2. С. 362–365.

CHEMILUMINESCENT METHOD FOR DETERMINATION OF PEROXYMONOSULPHURIC ACID

V. Zinchuk, H. Virt

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

The conditions of chemiluminescent reaction of luminol with peroxymonosulphuric acid in ammonia medium have been studied. Chemiluminescent method for determination of peroxy-monosulphuric acid with determination limit $5.0 \cdot 10^{-7}$ M was elaborated.

Key words: chemiluminescence, luminol, peroxymonosulphuric acid.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИМОНОСЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В. Зинчук, Г. Вирт

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Изучено условия протекания хемилюминесцентной реакции люминола с пероксимоносерной кислотой в аммиачной среде. Разработано методику хемилюминесцентного определения пероксимоносерной кислоты с нижним пределом $C_n = 5 \cdot 10^{-7}$ М.

Ключевые слова: хемилюминесценция, люминол, пероксимоносерная кислота.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011