

Аналітична хімія

УДК 546.22.06:543.422

ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОБАЛЬТУ У ПРИРОДНИХ ВОДАХ

В. Зінчук

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

Уточнено умови перебігу хемілюмінесцентної реакції окиснення люмінолу пероксимоносульфатною кислотою за наявності йонів кобальту та розроблено методику його визначення у природних водах.

Ключові слова: люмінол, пероксимоносульфатна кислота, хемілюмінесценція, чутливість, селективність.

Хемілюмінесцентний (ХЛ) метод визначення кобальту за реакцією окиснення гідразиду 3-амінофталевої кислоти (люмінолу, H_2L) належить до найчутливіших. Як окиснювачі застосовують пероксид водню, аліфатичні пероксикислоти. Запропоновано методики ХЛ визначення Co в хлоридах ряду металів [1], металічному нікелі [2] та його солях [3]. Без попереднього відокремлення Co доведена можливість його визначення в сульфаті міді [4].

Перспективним реагентом-окиснювачем у каталіметрії і, зокрема, ХЛ методі аналізу виявилась пероксимоносульфатна кислота (ПМСК, H_2SO_5 , кислотою Карб). Перевагою перед пероксидом водню та аліфатичними пероксикислотами є стабільність її розведених (10^{-2} – 10^{-4} М) водних розчинів, простота процедури синтезу та контролю її концентрації. Найважливіша властивість – її висока окиснювальна здатність (за різними оцінками, E_0 коливається в межах 1,4–1,8 В), яку можна регулювати зміною умов перебігу реакції за її участю, зокрема, рН розчину.

За реакцією окиснення H_2L запропоновано методику ХЛ визначення її малих концентрацій [5], мангану в природних водах [6], кобальту в сульфаті нікелю [7].

Високу активність Co в ХЛ реакції можна коригувати вибором умов її перебігу: рН середовища, концентрації компонентів, послідовності їхнього змішування. Найвищу ХЛ активність Co виявляє в лужному середовищі на основі $NaOH$ [7]. Недоліком цього середовища є наявність конкуруючої реакції окиснення H_2L розчиненим киснем, що формує помітне значення фонового сигналу (I_{ϕ}), який необхідно контролювати. Проте його значення зменшують заміною розчину $NaOH$ розчином NH_3 чи тетраборату натрію. Хоча це призводить до зменшення чутливості визначення Co , однак сприяє підвищенню селективності за наявності, наприклад, іонів $Fe(III)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$. Порівняно з іонами наведених металів чутливість визначення Co є значно вищою. Селективності визначення Co сприяє і введення невеликих надлишків комплексону III як маскувального реагенту, за наявності якого ХЛ активність Co є

високою. Наша мета – уточнення умов перебігу ХЛ реакції окиснення H_2L пероксикислотою за наявності йонів Co та спроба використання реакції для визначення Co у природних водах, де його вміст є низьким (10^{-7} – 10^{-8} % мас.) [8].

Літературних даних з застосування ХЛ в аналізі цих об'єктів нема.

Пероксикислоту синтезували за методикою [9] з деякими уточненнями, отримуючи вихідні $\sim 10^{-2}$ М водні розчини, концентрацію яких визначали йодометричним методом у титриметричному варіанті. Робочі (10^{-4} – 10^{-5} М) розчини готували розведенням водою вихідного розчину з контролем вмісту ПМСК йодометричним методом у фотометричному варіанті.

Використовували 10^{-3} М розчин H_2L на 0,01 М NaOH , свіжовиготовлені робочі розчини Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) з $T = 0,010$ мг/мл, розчин комплексону III $5 \cdot 10^{-4}$ М. Усі розчини реагентів готували на бідистилаті.

Оптичну густину розчинів J_3^- вимірювали на фотоколориметрі ФЭК-56М (с/ф № 3, $l = 30$ мм) та спектроколориметрі Spеcol-11 ($\lambda = 350$ нм, $l = 10$ мм). Інтенсивність ХЛ ($I_{\text{ХЛ}}$) розчинів у відносних одиницях реєстрували на ХЛ фотометрі [9], використовуючи плоскодонні циліндричні кювети з $d = 30$ мм і висотою $h = 40$ мм. Об'єм розчину становив 5,0 мл.

Значення рН розчинів контролювали іономіром ЭВ-74 зі скляним індикаторним електродом та хлоридсрібним електродом порівняння. Всі досліди проводили за кімнатної температури.

У ході вибору оптимального середовища і рН спинились на 0,02 М боратному буферному розчині з рН = 8,5. Вибір був виправданий тим, що за цих умов: 1) достатньо висока чутливість визначення Co ; 2) за час проведення досліду в середовищі з рН = 8,5 не зафіксовано дезактивації Co(II) внаслідок окиснення його розчинним киснем; 3) світіння від вибраної $\text{C}_{\text{ПМСК}}$ було мінімальним і контрольованим; 4) вплив іонів Cu(II) , Ni(II) , Fe(III) був помітним лише, якщо їхні концентрації значно перевищували концентрацію Co . Вивчали залежність максимальної інтенсивності ХЛ (I_{max}) від концентрації речовин, що беруть участь у реакції. За оптимального рН залежність $I_{\text{max}} - C_{\text{H}_2\text{L}}$ є лінійною, $I_{\text{max}} - C_{\text{ПМСК}}$ має вигляд кривої насичення, яке залежить від C_{Co} . Наприклад, для $C_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{-9}$ М насичення щодо ПМСК досягається при 10^4 -кратному надлишку ПМСК. Оптимальною вибрано $C_{\text{H}_2\text{L}} = 10^{-4}$ М, яка є достатньою для вивчення необхідних залежностей. За оптимальних умов залежність $I_{\text{max}} - C_{\text{Co}}$ є лінійною в межах $4 \cdot 10^{-10}$ – $6 \cdot 10^{-9}$ М. Не менш важливим є вибір послідовності змішування розчинів компонентів. Правда, вона не впливала на характер кінетичних кривих $I_{\text{ХЛ}} - t$, с: у разі додавання до розчину останнього компонента (Co(II) чи ПМСК) значення $I_{\text{ХЛ}}$ швидко зростало з подальшим помірним спадом за експоненціальним законом. Такий характер залежностей є типовим для нестационарної ХЛ-реакції проміжного продукту окиснення H_2L з активними окиснювачами, продукованими пероксикислотою.

За оптимальну вибрали послідовність, коли до буферного розчину і H_2L додавали розчин ПМСК, витримували розчин упродовж 2 хв, фіксуєчи значення $I_{\text{ХЛ}}$, яке є фоновим сигналом. Далі додавали розчин Co(II) і вимірювали I_{max} , яка задовільно відтворюється на стабільному значенні фонового сигналу.

Витримування розчину з ПМСК необхідне для надійної реєстрації фонового сигналу, який стабілізується за цей проміжок часу і є мінімальним.

За послідовності, коли останнім додавали розчин ПМСК, I_{\max} мало відрізнялось від наведеної вище, однак не визначеним був сигнал холостої проби. Нижче опишемо методику визначення Со в модельних розчинах та природних водах.

Методика визначення Со. У кювету фотометра послідовно під час перемішування вносили 2,0 мл 0,1 М боратного буферного розчину, 0,50 мл 10^{-3} М розчину H_2L , 0,20 мл $5 \cdot 10^{-6}$ М розчину комплексону III, воду до загального об'єму 5,0 мл та 0,20 мл $8 \cdot 10^{-4}$ М розчину ПМСК, фіксуючи час її уведення. За закритої шторки фотопомножувача кювету з розчином ставили у кюветне відділення фотометра, яке зачиняли, через 2 хв відкривали шторку і вимірювали значення $I_{\text{ХЛ}}$ на другій чутливості фотометра, яке відповідає фоновому сигналу ($I_{\text{ф}}$) і, зазвичай, не перевищує 5 відн. одиниць. За закритої шторки фотопомножувача в кювету вносили розчин Со(II), добре перемішували, відкривали шторку і швидко вимірювали значення $I_{\text{ХЛ}}$, яке приймали за I_{\max} . Дослід повторювали тричі й брали середнє значення сигналу I_{\max} , враховуючи $I_{\text{ф}}$. За даними I_{\max} будували градуїований графік, який є лінійним у межах 0,12–1,80 нг Со/5,0 мл і рівняння його має вигляд $I_{\max} = 30,6m_i$, де m_i – вміст Со, нг в 5,0 мл фотометрованого об'єму. Дисперсія графіка $S_0^2 = 4 \cdot 10^{-3}$. Нижня межа визначення за 3s-критерієм становить близько 0,1 нг/5,0 мл. У табл. 1 наведено результати перевірки правильності визначення Со в модельних розчинах способом “уведено–знайдено”.

Таблиця 1

Результати визначення Со в модельних розчинах ($n = 4, P = 0,95$), нг/5,0 мл			
Уведено Со	Знайдено Со	S_x	S_r
0,24	0,23	0,025	0,11
0,48	0,51	0,034	0,07
1,20	1,22	0,070	0,06
1,80	1,77	0,056	0,03

Визначенню Со не заважають 10^2 -кратні стосовно Со надлишки йонів Ni(II), Cu(II), Fe(III), концентрації йонів лужноземельних металів, хлоридів, сульфатів, що є в природних водах. Гасять світіння 10 -кратні надлишки пірофосфату внаслідок зв'язування Со в пасивний Со(II)-пірофосфат. Детально вивчено вплив комплексону III, який у надлишку також гасить світіння внаслідок повільного окиснення його пероксикислотою, тому максимальною концентрацією його повинна бути 10^{-7} М. Наявність комплексону III необхідна для зв'язування йонів наведених вище металів у пасивні щодо ХЛ комплексонати.

Суттєвою перешкодою в ході визначення Со є органічні речовини, які також гасять світіння навіть за малих концентрацій ($>0,2$ мг О/дм³), тому необхідною процедурою пробопідготовки під час аналізу природних вод є руйнування органіки окисненням її в сухому залишку концентрованою HNO_3 чи з додаванням ще й пергідролі або царською водою. Прийом руйнування органіки є обов'язковим у разі визначення Со і використаний нами в аналізі низки зразків природних вод (див. нижче).

Методика визначення Со в природних водах. Пряме визначення Со в природних водах без концентрування неможливе, оскільки його вміст, за зібраними даними [7], становить 10^{-7} – 10^{-9} мас. % ($\sim 2,0 \cdot 10^{-8}$ – $2,0 \cdot 10^{-10}$ М). З поширених способів концентрування ми вибрали випаровування проби води до сухого залишку з подальшим окисненням органічних речовин.

Пробу води об'ємом 50 мл випаровували на піщаній бані до сухого залишку, який повторно з випаровуванням тричі обробляли 2,0 мл концентрованої HNO_3 . Залишок змочували концентрованою HCl , видаляючи її нагріванням до сухого залишку. Операцію повторювали двічі. Після охолодження залишок розчиняли в 5,0 мл 0,01 М HCl і в аликвоті 1,0 мл отриманого розчину визначали Co способом добавок за наведеною вище методикою. Результати аналізу низки зразків вод наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати аналізу природних вод на вміст Co , мкг/л ($n = 4$, $P = 0,95$)			
Місце відбору проби	\bar{C}	$S_x \cdot 10^3$	S_r
№ 1, свердловина, Львів. обл.	0,038	3,0	0,08
№ 2, колодязь, с. Мирутин, Хмельницька обл.	0,12	20	0,17
№ 3, колодязь, с. Мирутин, Хмельницька обл.	0,12	19	0,16
№ 4, "Моршинська"	0,11	13	0,12
№ 5, Джерельна, Стрийський парк м. Львова	0,13	16	0,14

Методика проста в реалізації, не потребує дефіцитних реактивів, забезпечує високу чутливість і задовільну, як для мікрвмістів, точність.

1. Луковская Н.М., Терлецакая А.В., Богословская Т.А. Хемилюминесцентное определение 10^{-7} – 10^{-6} % кобальта в хлоридах натрия, калия и алюминия // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 12. С. 1239–1240.
2. Бабко А.К., Данилова В.Н. Концентрирование и определение кобальта в металлическом никеле // Зав. лаб. 1964. Т. 30. № 4. С. 1198–1200.
3. Скоробогатый Я.П. Хемилюминесцентное определение кобальта в солях никеля // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 3. С. 309–311.
4. Зинчук В.К., Франкив М.Я. Хемилюминесцентное определение примеси кобальта в сульфате меди // Зав. лаб. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. № 1. С. 14–15.
5. Зинчук В.К., Стадничук Е.Н. Хемилюминесцентное определение пероксимонсерной кислоты // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1050–1051.
6. Зинчук В.К., Ковальчук Е.Н. Хемилюминесцентное определение марганца в природных водах // Химия и технология воды. 1997. Т. 19. № 3. С. 265–268.
7. Зінчук В., Винницька М. Хемілюмінесцентний метод визначення кобальту у сульфаті нікелю // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. Вип. 47. С. 134–137.
8. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987.
9. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е. Позина. М.: ГХИ, 1951. 175 с.
10. 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 IN NATURAL WATERS

V. Zinchuk

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

The conditions of chemiluminescent reaction of luminol with peroxy-monosulphuric acid in the presence of cobalt ions have been specified. Chemiluminescent method for determination of cobalt in natural waters was elaborated.

Key words: luminol, peroxy-monosulphuric acid, chemiluminescence, cobalt, sensitivity, selectivity.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В. Зинчук

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

Уточнено условия протекания хемилюминесцентной реакции окисления люминола пероксимоносерной кислотой в присутствии ионов кобальта и разработана методика его определения в природных водах.

Ключевые слова: люминол, пероксимоносерная кислота, хемилюминесценция, чувствительность, селективность.

Стаття надійшла до редколегії 24.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012