

УДК 543.554 + 543.632.545

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНА ДЕТЕКЦІЯ СИГНАЛУ В СИСТЕМІ ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНА КИСЛОТА–ФЕРОЇН–Fe(III)

О. Федішин, С. Тимошук

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

Потенціометричним методом досліджено зміну редокс-потенціалу в системі пероксимонсульфатна кислота–фероїн–Fe(III) залежно від рН розчину, концентрації компонентів реакції, вмісту каталізатора. Визначено оптимальні умови та запропоновано методику кінетичного визначення Fe(III) з використанням окиснення фероїну пероксимонсульфатною кислотою.

Ключові слова: потенціометрія, формальний потенціал, кислота Каро, фероїн, *o*-фенантролін.

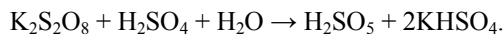
Серед методів визначення малих кількостей речовин чільне місце посідають кінетичні методи аналізу. Особливо високою чутливістю відрізняються методи, що ґрунтуються на каталітичній дії визначуваної речовини у відповідній індикаторній реакції. Можливість застосування досить простої і доступної апаратури, експресного виконання аналізу привертає увагу до цих методів, які дають змогу вирішувати й екологічні проблеми [1].

У каталітичній як перспективний реагент широко застосовують пероксимонсульфатну кислоту (кислоту Каро). Завдяки високій окислювальній здатності вона може бути задіяна в процесах з індикаторними речовинами, які мають високе значення редокс-потенціалу [2]. Уперше пероксимонсульфатну кислоту (ПМСК) застосовано в індикаторній реакції окиснення фероїну для кінетичного визначення мангану [3]. Також відомі методики кінетичного визначення Cu(II) [4], Ag(I), Pd(II), Fe(III) [5] за їхнім каталітичним впливом на реакцію окиснення фероїну. У розроблених методиках кінетичного визначення низки металів, здебільшого, використовували спектрофотометричну детекцію аналітичного сигналу [6].

Наша мета – з'ясування можливості застосування доступного інструментального кінетико-потенціометричного методу аналізу для кількісного визначення феруму в природних водах без попереднього концентрування.

Як індикаторну реакцію ми використали реакцію окиснення фероїну пероксимонсульфатною кислотою, яку каталітично прискорювали йонами Fe(III).

Пероксимонсульфатну кислоту синтезували на основі реакції калій персульфату з сульфатною кислотою за методикою [8]



Під час досліджень використовували свіжовиготовлені розчини ПМСК, концентрацію яких контролювали йодометрично.

Вихідний розчин *o*-фенантроліну (phen, 1,10-фенантроліну) з концентрацією 0,020 М готували розчиненням наважки 1,10-фенантроліну (ч.д.а.) у дистильованій воді за умов нагрівання.

Розчин фероїну одержували під час змішування 0,010 М розчину феруму (II) з 0,020 М розчину *o*-фенантроліну при рН 4,0–5,0 (ацетатна буферна суміш).

Стандартний розчин Fe(III) отримували розчиненням наважки металічного заліза (о.с.ч) у концентрованій нітратній кислоті. Робочі розчини одержували розведенням стандартного розчину Fe(III) з додаванням сульфатної кислоти.

Потенціал вимірювали на іономірі універсальному марки ЭВ-74 з платиновим індикаторним електродом та аргентумхлоридним електродом порівняння. Кислотність середовища контролювали на іономірі рН-150МА з скляним індикаторним та хлорсрібним електродом порівняння.

Швидкість реакції визначали потенціометрично за зменшенням концентрації індикаторної речовини (фероїну) в часі. За одержаними даними будували кінетичні криві в координатах $\lg \alpha - t$ (с).

Підтверджували експериментальні результати спектрофотометрично, вимірюючи зменшення оптичної густини реакційної суміші при $\lambda = 510$ нм [5] на спектрофотометрі марки ULAB.

Під час попередніх досліджень з'ясовано, що оптимальним співвідношенням між концентрацією фероїну та пероксимоносульфатною кислотою є $C(\text{фероїну}):C(\text{ПМСК}) > 1:10$ [5]. Тому подальші дослідження проводили за концентрації фероїну $1,6 \times 10^{-5}$ М та концентрації ПМСК – $1,0 \times 10^{-3}$ М.

Для дослідження каталітичної дії Fe(III) в реакції окислення фероїну ПМСК приготовлено серію розчинів з концентрацією каталізатора від $2,0 \times 10^{-7}$ до $2,8 \times 10^{-6}$ М. Швидкість реакції визначали потенціометрично, вимірюючи зміну електродного потенціалу в часі. Початком реакції вважали момент вливання розчину ПМСК до реакційної суміші. Кінетичні прямі будували в координатах функції Грана (1) від часу (рис. 1).

$$G = 10^{\frac{E}{59}}, \quad (1)$$

де G – функція Грана, E – потенціал системи, мВ

Концентрацію каталізатора визначали методом тангенсів. Для кожної прямої знайдено $\text{tg} \alpha$ та побудовано залежності тангенса кута нахилу прямих від концентрації каталізатора (рис. 2). З'ясовано, що лінійна залежність зберігається в межах від $2,0 \times 10^{-7}$ до $1,8 \times 10^{-6}$ моль/л. Отже, пряmolінійна залежність може бути використана для аналітичного визначення феруму за реакцією окислення фероїну ПМСК у слабко кислому середовищі на фоні ацетатної буферної суміші.

Для підтвердження правильності отриманих результатів використано кінетичну методику з фотометричною детекцією для цієї ж системи [5, 6]. Кінетичні криві будували в координатах $\lg A/(A-A')$ від часу, де A , A' – оптична густина розчинів без та за наявності ПМСК, відповідно (рис. 3). Як і в попередньому варіанті, концентрацію каталізатора визначали методом тангенсів. Пряmolінійна залежність зберігається в межах від $3,0 \times 10^{-7}$ до $1,0 \times 10^{-6}$ моль/л. Параметри прямої наведено в табл. 1.

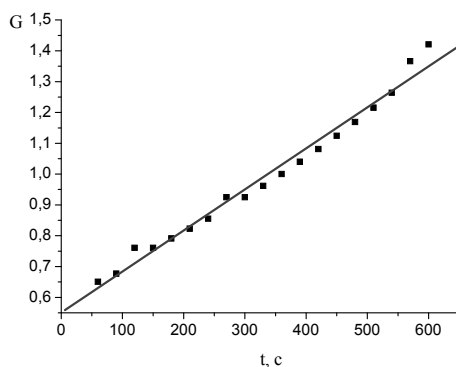


Рис. 1. Залежність функції G від часу для системи ПМСК–фероїн–Fe(III),
 $C(\text{Fe(III)}) = 4,0 \times 10^{-7}$ М, $\text{pH} = 4,8$

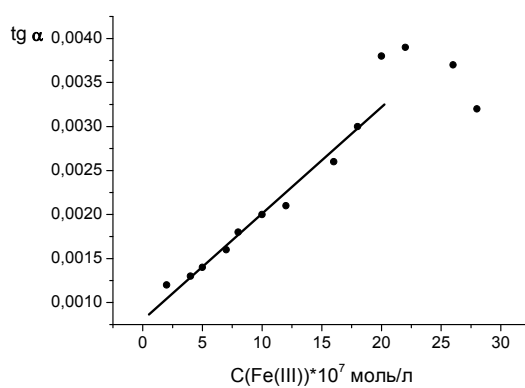


Рис. 2. Залежність тангенса кута нахилу кінетичних прямих від концентрації Fe(III) для потенціометричної детекції сигналу,
 $C(\text{фероїну}) = 1,6 \times 10^{-5}$ М, $C(\text{ПМСК}) = 1,13 \times 10^{-3}$ М, $\text{pH} = 4,8$

Таблиця 1

Метрологічні характеристики кінетичного визначення Fe(III) за реакцією окислення фероїну ПМСК з потенціометричною детекцією сигналу;
 $C(\text{фероїну}) = 1,6 \times 10^{-5}$ М, $C(\text{ПМСК}) = 1,13 \times 10^{-3}$ М, $\text{pH} = 4,8$

Межа лінійної залежності	Рівняння градуированого графіка	Дисперсія графіка, S_D	Коефіцієнт кореляції, R	Межа виявлення C_n , моль/л
Потенціометрична детекція аналітичного сигналу				
$2,0 \times 10^{-7}$ – $1,8 \times 10^{-6}$	$\text{tg}\alpha = 7,9 \times 10^{-4} + 0,0012C$	$6,96 \times 10^{-5}$	0,9945	$1,7 \times 10^{-7}$
Фотометрична детекція аналітичного сигналу				
$3,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	$\text{tg}\alpha = 0,025 + 0,0077C$	$2,2 \times 10^{-3}$	0,9960	$8,5 \times 10^{-8}$

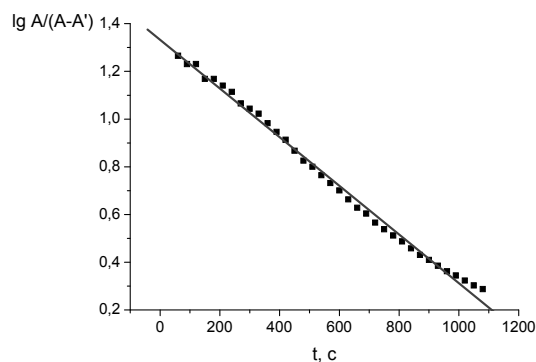


Рис. 3. Залежність оптичної густини від часу для системи ПМСК–фероїн–Fe(III),
 $C(\text{Fe(III)}) = 3,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,8$

На підставі отриманих даних запропоновано методику кінетичного визначення мікрокількостей феруму у природних водах з потенціометричною детекцією аналітичного сигналу без попереднього концентрування. Для підтвердження правильності визначення паралельно досліджувану воду аналізували також з фотометричною детекцією.

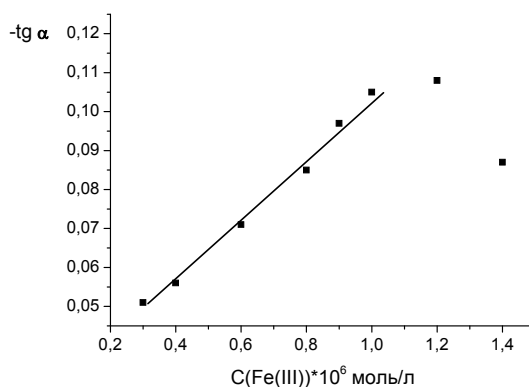


Рис. 4. Залежність тангенса кута нахилу кінетичних прямих від концентрації Fe(III) для фотометричної детекції сигналу,
 $C(\text{фероїну}) = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C(\text{ПМСК}) = 1,13 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 4,8$

Визначення мікрокількостей феруму кінетичним методом. У мірну колбу на 50,0 мл по черзі вливали 10,0 мл ацетатної буферної суміші ($\text{pH} = 5,1$), 1,0 мл фероїну $C = 8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, 0,6 мл *o*-фенантроліну $C = 0,02 \text{ M}$, 15 мл природної води з вмістом феруму в $2 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1,0 мл ПМСК $C = 0,05 \text{ M}$. Швидкість реакції визначали з моменту додавання ПМСК. Тривалість експерименту для потенціометричної детекції сягала 10 хв, а для спектрофотометричної – до зміни оптичної густини $\Delta A = 0,1$.

Кінетичні криві визначення феруму у природних водах показано на рис. 5.

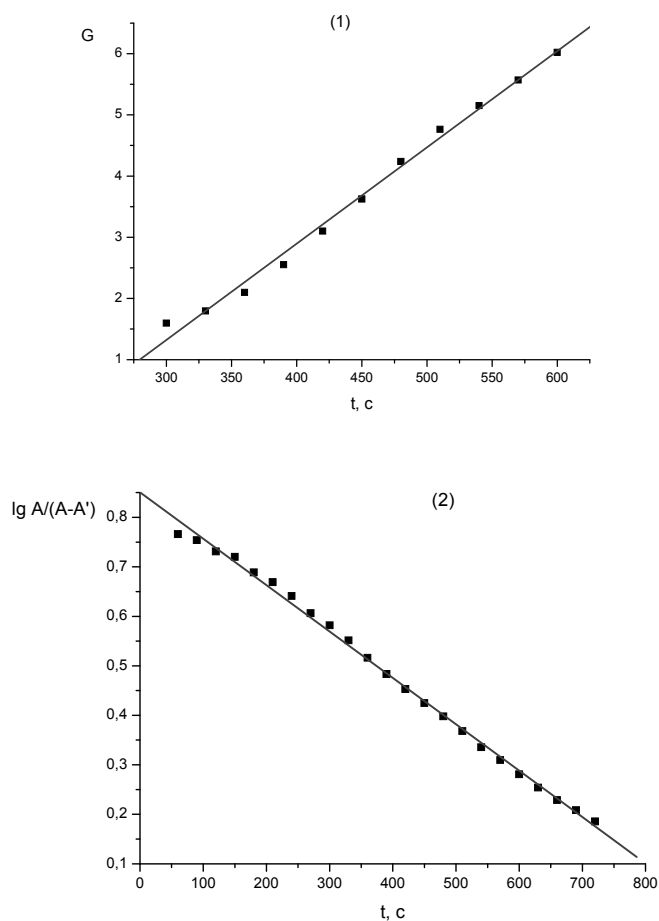


Рис. 5. Залежність функції Грана (1), оптичної густини (2) від часу в ході визначення вмісту Феруму в природній воді з смт Івано-Франкове

Результати визначення феруму у природних водах наведені в табл. 2.

Таблиця 2
Результати визначення Феруму у природних водах кінетичними методами з різною детекцією аналітичного сигналу, мкг/мл

Місце відбору	Вміст феруму, мкг/мл	
	потенціометрично	фотометрично
смт Івано-Франкове, колодязь	0,64	0,66
парк "Погулянка", джерело	0,03	0,03
с. Лисиничі, колодязь	0,33	0,31
м. Львів, водопровід	1,3	1,23

Отже, запропонована нами методика кінетичного визначення феруму з потенціометричною детекцією сигналу придатна для аналізу природних вод без попереднього концентрування.

1. Долманова И.Ф. Каталитические методы химического анализа // Соросовский обзорательный журнал. 1998. № 5. С. 36–40.
2. Maruthamuthu P., Neta P. Radiolytic chain decomposition of peroxomonophosphoric and peroxomonosulfuric acids, // J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. N 10. P. 937–940.
3. Зінчук В.К., Федак О.В., Кинетический метод определения марганца в природных водах // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 9. С. 984–986.
4. Боровська І.М., Блажеєвський М.Є. Кількісне визначення домішок купрум у субстанції N-ацетилцистеїну // Вісник фармації. 2012. Т. 70. № 2. С. 57–60.
5. Гуменний М.І. Реакція окиснення фероїну та дифеніламіносulfонату пероксимоносulfатною кислотою та використання їх в аналізі: дис. ... канд. хім наук Львів. 2007. 155 с.
6. Зінчук В. Мищук О., Стаднічук О. Властивості пероксимоносulfатної кислоти та використання її в аналізі // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 107–111.
7. Зінчук В., Григорська О. Реакція розкладання пероксимоносulfатної кислоти в аміачному середовищі та використання її в аналізі // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 147–150.
8. Крейнгольд С.У. Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты. М. : Химия, 1983. С. 72–79.

POTENTIOMETRIC DETECTION OF A SIGNAL IN THE CARO'S ACID-FERROIN-Fe(III) SYSTEM

O. Fedyshyn, S. Tymoshuk

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

By a potentiometric method the influence of concentration of components, catalyst, pH of solution, etc. on change of the redox potential of the Caro's acid-ferroin-Fe(III) system was investigated.

Optimal conditions of the determination of Fe(III) basing on the of oxidation of ferroin by peroxymonosulfate was found. The method of determination Fe(III) was proposed.

Key words: potentiometry, peroxymonosulfuric acid, formal potential, ferroin, o-phenanthroline.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКАЯ ДЕТЕКЦИЯ СИГНАЛА В СИСТЕМЕ
ПЕРОКСИМОНОСУЛЬФАТНАЯ КИСЛОТА–ФЕРОИН–Fe(III)**

О. Федьшин, С. Тимошук

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

Потенциометрическим методом исследовано изменение редокс-потенциала в системе пероксимоносульфатная кислота–фероин–Fe(III) в зависимости от pH раствора, концентрации компонентов реакции, содержания катализатора.

Определены оптимальные условия и предложена методика кинетического определения Fe(III) с использованием окисления фероину пероксимоносульфатной кислотой.

Ключевые слова: потенциометрия, формальный потенциал, кислота Каро, фероин, о-фенантролин.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012