

2. Рябинин А. И., Лазарева Е. А. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди, серебра и кадмия в воде Черного моря.— Журн. аналит. химии, 1978, 33, № 2, с. 298—302.
3. Орадовский С. Г. Анализ морской воды.— Там же, 1980, 35, № 4, с. 762—774.
4. Holliday M. C., Hongton C., Ottaway J. M. Direct detection of lead in polluted sea water by carbon-furnace atomic absorption spectrometry.— Anal. chim. acta, 1980, 119, N 1, p. 67—74.
5. Johansson K., Frech W., Cedergren A. Investigation of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Pt. 4. A study of some factors influencing the determination of lead in sulfate matrices.— Ibid., 1977, 94, N 3, p. 245—249.
6. Segar D. A., Gonzalez J. G. Evaluation of atomic absorption with heated graphite atomizer for the direct determination of trace transition metals in sea water.— Ibid., 1972, 58, N 1, p. 7—14.
7. Универсальный штатив для использования различных типов электротермически нагреваемых атомизаторов в атомно-абсорбционном анализе / Б. В. Львов, Л. П. Кругликова, Д. А. Кацков, В. И. Манчиков.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 24, № 2, с. 372—374.
8. Брусевич С. В. Элементарный состав воды Мирового океана.— Тр. ин-та океанологии АН СССР, 1948, т. 2, с. 340.
9. Захария Н. Ф., Назарова Т. Ф., Щегольков С. В. Определение малых примесей в угольном и графитовом порошке.— В кн.: Спектроскопия атомов и молекул. Киев: Наук. думка, 1969, с. 26—31.
10. Распределение атомов в поглощающей зоне атомизатора капсула — пламя / Л. П. Кругликова, Б. В. Львов, Д. А. Кацков, Л. К. Ползик.— В кн.: Последние достижения в области атомно-абсорбционного анализа. Л.: ЛДНТП, 1976, с. 25—29.

Одесский
государственный университет

Поступила
26 апреля 1982 г.

УДК 541.128:515.379

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЛЮМИНОЛА С ПЕРКАПРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Я. П. Скоробогатый, В. С. Зинчук, Н. А. Петровская, П. З. Загнийная

Исследованию хемилюминесцентной реакции люминола H_2L с пероксидом водорода в присутствии ионов меди посвящено ряд работ [1—4], но нет единого мнения относительно химизма каталитического действия меди в данной реакции. В связи с этим необходимо было исследовать влияние ионов меди при окислении люминола другими пероксидными соединениями, в частности высшими алифатическими пероксидными соединениями. Последние являются более сильными окислителями, чем пероксид водорода, в обычных условиях относительно устойчивы, а в водных растворах разлагаются с измеримой скоростью.

Экспериментально было показано, что максимальный каталитический эффект ионы меди проявляют в хемилюминесцентной реакции люминола с перкаприновой кислотой (ПКК). Данное сообщение посвящено изучению каталитического влияния меди на интенсивность хемилюминесценции в реакции люминол — ПКК — медь и скорость распада перекислоты в условиях возбуждения хемилюминесценции.

В работе применяли реактивы квалификации «ос. ч.», «х. ч.» и «ч. д. а.», которые очищали перекристаллизацией или перегонкой. Все растворы готовили на дважды перегнанной воде. Люминол — препарат фирмы «Хемапол» — очищали двукратной перекристаллизацией из 3 М раствора HCl и растворяли в 0,1 М растворе $NaOH$. Перкаприновую кислоту синтезировали из каприновой кислоты и перекиси водорода в сернокислой среде по методике [5]. Содержание активного вещества в готовом препарате составляло 99—100 %.

Вследствие малой растворимости перекислоты в воде в работе использовали ее свежеприготовленные этанольные растворы. Интенсивность хемилюминесценции в относительных единицах измеряли на

установке с ФЭУ-31 и самописцем ЭПП-09М3 при таком порядке смешивания компонентов: к смеси щелочного раствора люминола и перекислоты прибавляли раствор соли меди и записывали кинетические кривые интенсивность хемилюминесценции — время. Общий объем раствора составлял 10 мл. Кислород из раствора не удаляли. Остальные реагенты и методика исследования кинетики распада перекислоты описаны в [6].

Типичные кривые интенсивность хемилюминесценции — время в реакции $H_2L - ПКК - Cu^{2+}$ при различных значениях рН показаны

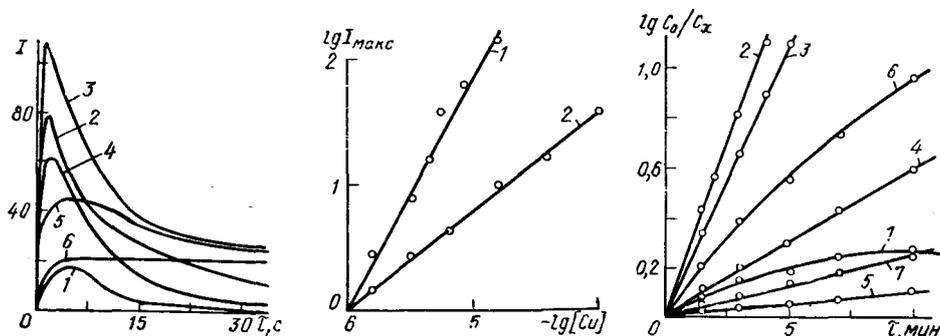


Рис. 1. Кинетические кривые интенсивность хемилюминесценции — время в реакции $H_2L - ПКК - Cu^{2+}$ при различных рН: 1—8,6; 2—9,7; 3—10,6; 4—11,5; 5—1 М NaOH; 6—2 М NaOH. ($[H_2L] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПКК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Cu^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л.)

Рис. 2. Зависимость I_{max} от концентрации катализатора при рН 10,5 (1); 1 М NaOH (2). ($[H_2L] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПКК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых распада ПКК при различных рН: 1—9,2; 2—10,3; 3—11,0; 4—11,6; 5—12,3; 6—1 М NaOH; 7—2 М NaOH. ($[ПКК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Cu^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л.)

на рис. 1, из которого видно, что концентрация гидроксильных ионов существенно влияет на характер кинетических кривых. В интервале рН 10—12 (кривые 2—4), после достижения максимума, интенсивность

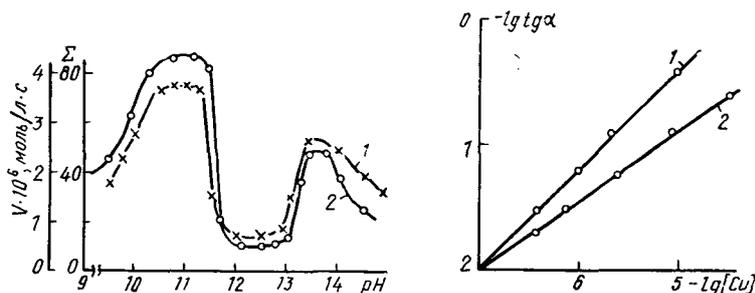


Рис. 4. Зависимость скорости реакции распада ПКК (1) и Σ -свечения (2) от рН. ($[H_2L] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ПКК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Cu^{2+}] = 1,58 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л.)

Рис. 5. Зависимость скорости распада ПКК от концентрации катализатора при рН 10,5 (1); 1 М NaOH (2). ($[ПКК] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

свечения резко падает, в сильнощелочной среде хемилюминесценция протекает в условиях, близких к стационарным (кривые 5, 6).

Как и в реакции с никелем [7], наибольший каталитический эффект меди наблюдается при такой последовательности смешивания реагентов, когда к смеси щелочного раствора люминола и перекислоты доливали подкисленный раствор соли меди. Предварительное смешивание раствора катализатора со щелочью приводило к значительному уменьшению активности катализатора. Эти факты свидетельствуют о гомогенном механизме катализа.

Исследование влияния концентраций компонентов реакции на $I_{\text{макс}}$ показало, что наблюдается первый порядок хемилюминесцентной реакции по перекислоте и люминолу до концентрации последних $\sim 10^{-3}$ моль/л. Порядок хемилюминесцентной реакции по катализатору (рис. 2) в сильнощелочной среде равен ~ 1 , при pH 10,5 — $\sim 1,5$.

Для выяснения причины усиления хемилюминесценции ионами меди исследовали ее влияние на скорость разложения перкаприновой кислоты в условиях возбуждения хемилюминесценции. Концентрацию неразложившейся кислоты определяли иодометрическим методом [8].

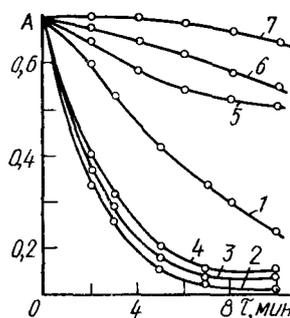


Рис. 6. Кинетические кривые каталитического окисления люминола перкаприновой кислотой при различных pH: 1—9,5; 2—10,5; 3—11,2; 4—11,3; 5—12,1; 6—1 М NaOH; 7—2 М NaOH. $[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л.

Из рис. 3 видно, что в интервале pH 9—12 процесс разложения ПКК удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка (кривые 1—5). В сильнощелочной среде скорость разложения со временем замедляется вследствие дезактивации катализатора в реакции гидролиза (кривые 6, 7). Зависимость скорости реакции распада перекислоты и суммы свечения от pH приведены на рис. 4 (скорость реакции разложения оценивали за полторы минуты протекания реакции, а сумму свечения — за 30 с). Как видно из рисунка, зависимость суммы свечения и скорости распада перекислоты от pH характеризуется двумя максимумами при pH 10,5—11,0 и 13,5. Суммарное свечение в реакции люминол — ПКК — медь определяется максимальной скоростью распада перекислоты.

Зависимость скорости разложения ПКК и Σ -свечения от концентрации перекислоты ($[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 10,5)

$1,6 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л Cu^{2+}			$2 \cdot 10^{-5}$ г · ион/л Cu^{2+}	
$[\text{ПКК}], 10^3$, моль/л	$\frac{d[\text{ПКК}]}{dt}$, 10^6 моль/л · с $^{-1}$	Σ , отн. ед.	$\frac{d[\text{ПКК}]}{dt}$, 10^6 моль/л · с $^{-1}$	Σ , отн. ед.
0,10	0,17	6	0,30	13
0,25	0,49	23	0,81	39
0,50	1,10	52	1,82	83
0,75	1,74	100	2,66	127
1,00	2,20	130	3,5	170

Было исследовано влияние концентрации ПКК на скорость реакции каталитического распада перекислоты в условиях хемилюминесценции (таблица). Как и в хемилюминесцентной реакции (см. рис. 2), порядок реакции распада перекислоты по катализатору в слабощелочной среде (pH 10—11) значительно выше, чем в сильнощелочной (рис. 5). Данные рис. 2—5 и таблицы свидетельствуют о четкой корреляции между скоростью каталитического разложения перекислоты и суммой свечения в широких пределах pH.

Интенсивность хемилюминесценции может быть мерой скорости окисления люминола [9]. Для нахождения такой связи измеряли скорость окисления люминола спектрофотометрически при $\lambda = 350$ нм. В

качестве раствора сравнения использовали смесь всех компонентов реакции, кроме люминола. Как видно из рис. 6, наибольшая скорость реакции окисления люминола имеет место в условиях максимальной скорости разложения ПҚҚ и интенсивности хемилюминесценции (рН 10,5—11,5).

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что каталитическое действие меди в хемилюминесцентной реакции определяется способностью ее разлагать перекислоту. Четкая корреляция между скоростью разложения ПҚҚ в присутствии меди, скоростью окисления люминола и интенсивностью хемилюминесценции или суммой свечения указывает на то, что люминол окисляется активными промежуточными формами разложения ПҚҚ, которые она генерирует в раствор под влиянием катализатора [6, 10].

1. Бабко А. К., Дубовенко Л. И. Изучение комплексообразования в системе медь (II) — люминол.— Укр. хим. журн., 1968, 29, № 10, с. 1083—1088.
2. Бабко А. К., Дубовенко Л. И. Связь между хемилюминесцентной реакцией и разложением перекиси водорода в системе люминол — медь (II) — перекись водорода.— Журн. неорган. химии, 1967, 12, № 1, с. 174—183.
3. Хемилюминесценция системы люминол — H_2O_2 — Cu^{2+} — NH_3 / Ю. Н. Козлов, Ю. В. Колтыпин, Б. А. Русин, Ю. И. Скурлатов.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 8, с. 2020—2024.
4. Hydrogen peroxide yields in X-irradiated aqueous solutions. A sensitive method based on hydrazide chemiluminescence / W. V. Mayneord, W. Anderson, H. D. Evans, D. Rosen.— Radn. Res., 1955, 3, N 4, p. 379—392.
5. Peroxides. II. Preparation, characterization and polarographic behavior of longchain aliphatic peracids / W. E. Parker, C. Ricciuti, C. Z. Ogg, D. Swern.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 16, p. 4027—4042.
6. Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П. Исследование каталитической активности металлов в хемилюминесцентной реакции люминола с перкаприновой кислотой.— Кинетика и катализ, 1979, 20, № 3, с. 635—639.
7. Зинчук В. К., Скоробогатый Я. П., Голуб Л. А. Каталитическое влияние никеля на хемилюминесценцию и кинетику окисления люминола перкаприновой кислотой.— Укр. хим. журн., 1974, 40, № 10, с. 1183—1187.
8. Silbert Z. S., Swern D. Improved iodometric method of analysis for tert-butyl peresters.— Analyt. Chem., 1958, 30, N 2, p. 385—387.
9. Калиниченко И. Е. Кинетика окисления люминола феррицианидом и ее связь с интенсивностью хемилюминесценции.— Укр. хим. журн., 1970, 36, № 4, с. 373—378.
10. Скоробогатый Я. П., Зинчук В. К., Беляева Л. С. Влияние некоторых комплексантов на хемилюминесценцию в реакции люминола с надкаприновой кислотой в присутствии ионов никеля.— Там же, 1980, 46, № 5, с. 546—548.

Львовский торгово-экономический институт
Львовский государственный университет

Поступила
3 мая 1982 г.