

КАТАЛИЗАТОРЫ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ЛОФИНА С ПЕРИОДАТОМ

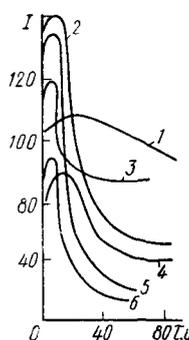
Н. М. Луковская, Н. Ф. Куцевская

Хемилюминесцентные каталитические реакции 2,4,5-трифенилимидазола (лофина, Lo) с перекисью водорода были изучены в работе [1]. Цель настоящей работы — изучить влияние ионов металлов на хемилюминесцентные реакции лофина с другими окислителями, выбрать оптимальные концентрационные условия хемилюминесценции в новых реакциях и выяснить возможность использования лофина для определения микроколичеств катализаторов.

В связи с тем, что лофин нерастворим в воде, для исследований использовали растворы лофина в диметилформамиде, ацетоне или этиловом спирте. Исходные 10^{-2} М растворы периодата, персульфата, ЭДТА готовили ежедневно по навескам перекристаллизованных препаратов. Все растворы приготавливали на бидистилляте. Максимальную интенсивность хемилюминесценции I измеряли на хемилюминесцентном фотометре [2]. Предварительные опыты показали, что лучшей средой проведения реакций является 40 %-ный диметилформамид. В работе применяли также раствор лофина в 40 %-ном ацетоне и в щелочных спиртовых растворах. Изучено окисление лофина следующими окислителями: KIO_4 , KIO_3 , NaNO_2 , KBrO_3 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Лучшим окислителем лофина является периодат, несколько хуже — персульфат. Другие окислители не вызывают хемилюминесценции лофина.

Изучено действие на свечение лофина с периодатом солей металлов: Pt (IV), Pd (II), Rh (III), Ir (IV), Ru (IV, VI), Os (VIII), Ag (I), Au (III), Tl (III), V (IV, V), Ti (III, IV), Mo (VI), Re (VII), Ta (V), Nb (V), Zr (IV), Hf (IV), Fe (III), Cr (III), Bi (III), Sn (II), Pb (II), Cd (II), Sb (III), Ce (III, IV), Ni (II), Mn (II), W (VI), Hg (II), Si (IV), Ge (IV), As (III), Co (II), Cu (II). Концентрация солей металлов составляла 10^{-4} – 10^{-5} М. В работе использован 10^{-3} М раствор ЭДТА (свечение «холостого» опыта уменьшается при введении его в два раза). Увеличение свечения наблюдали в присутствии солей осмия, платины, свинца, меди, кобальта, ванадия. Менее активными являются соли палладия, хрома, вольфрама, молибдена. Остальные соединения оказались неактивными в хемилюминесценции лофина с периодатом.

В отличие от реакций лофина с периодатом в аналогичных реакциях люминола катализаторами являются только соединения рутения, иридия, родия и марганца [3]. В связи с этим необходимо было изучить новые каталитические реакции с лофином. Предварительные опыты показали, что порядок смешивания компонентов реакции существенно влияет на возникновение хемилюминесценции. Наибольшая интенсивность хемилюминесценции для осмия и платины



Кинетические кривые хемилюминесценции лофина с периодатом в присутствии солей осмия (1), платины (2), свинца (3), ванадия (4), кобальта (5), меди (6). $5 \cdot 10^{-6}$ М Co (II); $2 \cdot 10^{-7}$ Os (VIII); 6×10^{-5} Pt (IV); 10^{-6} Pb (II); $4 \cdot 10^{-5}$ V (IV); 10^{-5} Cu (II); $5 \cdot 10^{-5}$ KIO_4 ; $5 \cdot 10^{-4}$ Lo; 10^{-2} М NaOH.

наблюдается, когда к смеси компонентов последним приливается щелочной раствор осмия или платины, для свинца, меди и кобальта — когда приливается катализатор с окислителем или щелочной раствор лофина, для ванадия — щелочной раствор окислителя или лофина.

Кинетические кривые хемилюминесценции в системе лофин — окислитель — катализатор приведены на рисунке, из которого видно, что

характер свечения в изученных реакциях разный. В присутствии кобальта, ванадия и свинца хемилюминесценция возникает сразу же при смешивании компонентов, затем быстро гаснет. Яркое и длительное свечение наблюдается в присутствии осмия, платины и меди.

Изучено влияние концентрационных условий на возникновение хемилюминесценции в каталитических реакциях. Наибольший хемилюминесцентный эффект наблюдается при концентрации лопина $2 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3} М и периода $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ М. Хемилюминесценция в изученных реакциях возникает только в щелочной среде. Оптимальная концентрация щелочи $1,2 \cdot 10^{-2}$ М для Os (VIII), $2 \cdot 10^{-2}$ для Pt (IV), $8 \cdot 10^{-3}$ для Pb (II), $4 \cdot 10^{-3}$ для Cu (II) и Co (II), $1 \cdot 10^{-2}$ М для V (IV).

С использованием приведенных выше оптимальных концентрационных условий построены графики зависимости максимальной интенсивности свечения от концентрации ионов металлов; графики оказались линейными и пригодными для определения осмия, платины, свинца, ванадия, кобальта и меди. Предел обнаружения осмия составляет 4×10^{-3} мкг/мл, платины — $4 \cdot 10^{-1}$. Относительное стандартное отклонение S_r равно 0,01 для Os (VIII) и 0,02 для Pt (IV). Линейность графика наблюдается при содержании 0,004—0,04 мкг/мл Os и 0,4—4 мкг/мл Pt. Предел обнаружения свинца $4 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, $S_r=0,03$. Линейный график при содержании 0,04—0,4 мкг/мл Pb (II). Предел обнаружения ванадия $1 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, $S_r=0,06$, линейность интервала 0,1—1 мкг/мл V (VI). Предел обнаружения Co (II), Cu (II) $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, $S_r=0,1$ и 0,06 соответственно, линейность интервала 0,01—0,1 мкг/мл Cu (II) или Co (II).

Таким образом, каталитические хемилюминесцентные реакции лопина с периодом достаточно чувствительны и избирательны.

1. Терлецкая А. В., Луковская Н. М., Анатиевко Н. Л. Хемилюминесцентные каталитические реакции лопина с перекисью водорода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 11, с. 1111—1114.
2. Калинин И. Е., Игольников В. Е. Прибор для хемилюминесцентного анализа.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 614—615.
3. Луковская Н. М., Куцевская Н. Ф. Каталитическая активность иридия и родия в хемилюминесцентных реакциях люминола.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 1, с. 87—91.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
28 июня 1982 г.

УДК 543.70+541.128.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИТТРИЯ (III) КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДАТА ЭТИЛГИДРАЗИНОМ

В. К. Руденко

Ранее была исследована скорость реакции восстановления молибдата до сини различными восстановителями в присутствии фосфат- [1] и германат-ионов [2]. Установлено, что скорость реакции восстановления молибдата ускоряется также ионами иттрия (III) и скорость реакции наибольшая при использовании таких восстановителей, как аскорбиновая кислота, этилгидразин, олово (II), и при прочих равных условиях зависит от концентрации ионов иттрия (III). Такая пропорциональная зависимость, как указывалось [1], свидетельствует об образовании иттриймолибденовой сини, молярная концентрация которой равна молярной концентрации иттрия (III), поскольку весь иттрий (III) связан молибдатом. Поэтому реакция может быть использована для определения иттрия (III) кинетическим методом. Калибровочный график для определения иттрия (III) приведен на рисунке.