

2. Рябинин А. И., Лазарева Е. А. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение меди, серебра и кадмия в воде Черного моря.— Журн. аналит. химии, 1978, № 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. Johanssen 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. Брусович 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 перокислами. 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 перокислоты в условиях возбуждения хемилюминесценции.

В работе применяли реагенты 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 перокислоты 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 перокислоты 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 перокислоты описаны в [6].

Типичные кривые интенсивность хемилюминесценции — время в реакции $\text{H}_2\text{L} - \text{ПКК} - \text{Cu}^{2+}$ при различных значениях рН показаны

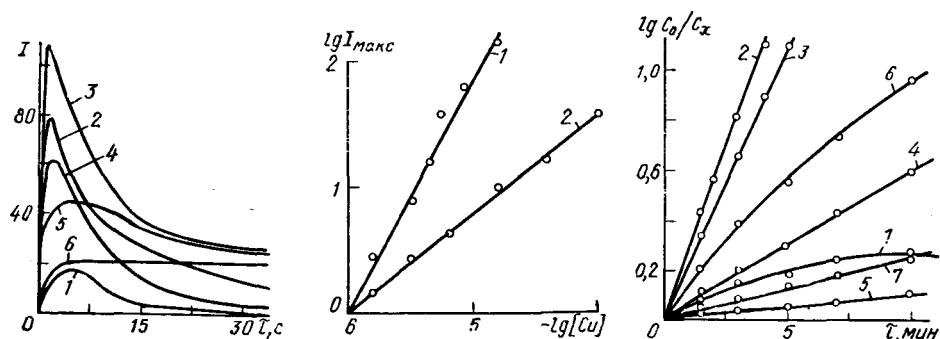


Рис. 1. Кинетические кривые интенсивность хемилюминесценции — время в реакции $\text{H}_2\text{L} - \text{ПКК} - \text{Cu}^{2+}$ при различных рН: 1 — 8,6; 2 — 9,7; 3 — 10,6; 4 — 11,5; 5 — 1 М NaOH; 6 — 2 М NaOH. ($[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л.)

Рис. 2. Зависимость $I_{\text{макс}}$ от концентрации катализатора при рН 10,5 (1); 1 М NaOH (2). ($[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.)

Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы 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. ($[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$ 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

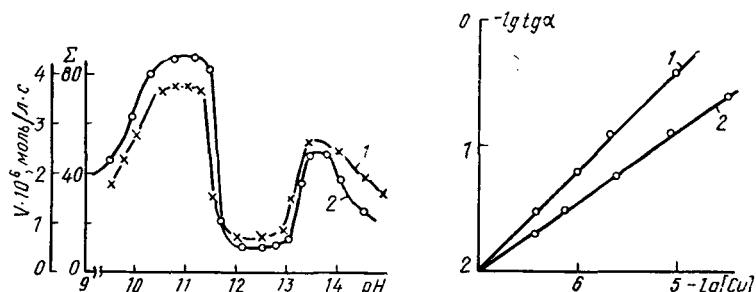


Рис. 4. Зависимость скорости реакции распада ПКК (1) и Σ -свечение (2) от рН. ($[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,58 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л.)

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

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

Как и в реакции с никелем [7], наибольший катализитический эффект меди наблюдается при такой последовательности смешивания реагентов, когда к смеси щелочного раствора люминола и перокислоты 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_{\max} показало, что наблюдается первый порядок хемилюминесцентной реакции по перокислоте 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 перекаприновой кислоты в условиях возбуждения хемилюминесценции. Концентрацию неразложившейся кислоты определяли иодометрическим методом [8].

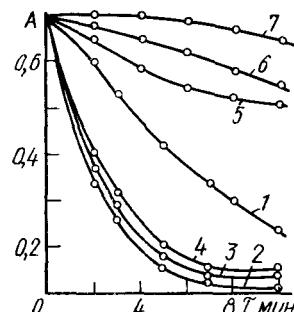


Рис. 6. Кинетические кривые катализитического окисления люминола перекаприновой кислотой при различных pH: 1 — 9,5; 2 — 10,5; 3 — 11,2; 4 — 11,3; 5 — 12,1; 6 — 1 M NaOH; 7 — 2 M NaOH. $[\text{H}_2\text{L}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{ПКК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot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

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

$[\text{ПКК}]$, 10^3 , моль/л	$1,6 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л Cu^{2+}		$* 2 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л Cu^{2+}	
	$\frac{d[\text{ПКК}]}{dt}$, 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 катализитического распада перокислоты в условиях хемилюминесценции (таблица). Как и в хемилюминесцентной реакции (см. рис. 2), порядок реакции распада перокислоты 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 катализитического разложения перокислоты 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-реакций, кроме люминола. Как видно из рис. 6, наибольшая скорость реакции окисления люминола имеет место в условиях максимальной скорости разложения ПКК и интенсивности хемилюминесценции (рН 10,5—11,5).

Анализируя полученные данные, можно утверждать, что катализическое действие меди в хемилюминесцентной реакции определяется способностью ее разлагать перокислоту. Четкая корреляция между скоростью разложения ПКК в присутствии меди, скоростью окисления люминола и интенсивностью хемилюминесценции или суммой свечения указывает на то, что люминол окисляется активными промежуточными формами разложения ПКК, 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. Колтыгин, 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 перекаприновой 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 перекаприновой кислотой. — Укр. хим. журн., 1974, **40**, № 10, с. 1183—1187.
8. Silbert Z. S., Swern D. Improved iodometric method of analysis for tret-butyl peresters. — Analyst, 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.