

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 лофина $2 \cdot 10^{-4}$ — 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 лофина с периодом достаточно чувствительны и избирательны.

1. Терлецкая А. В., Луковская Н. М., Анатиенко Н. Л. Хемилюминесцентные каталитические реакции лофина с перекисью водорода.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 11, с. 1111—1114.
2. Калиниченко 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.

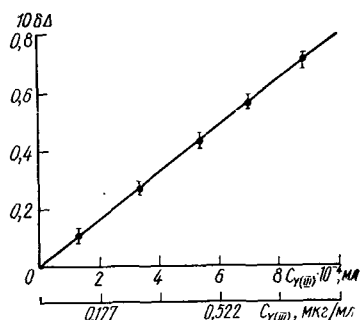
УДК 543.70+541.128.1

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.

Методика определения была следующей. В три отторстка сосуда-смесителя [2, 3] вводили: в первый 5 мл $2,5 \cdot 10^{-2}$ М раствора молибдата натрия, во второй 5 мл $2,5 \cdot 10^{-1}$ М раствора этилгидразина и 1,2 мл 1 М раствора H_2SO_4 , в третий — раствор хлорида натрия. Общий объем раствора в смесителе дополняли водой до 25 мл. Смеситель помещали в термостат и термостатировали 10–15 мин при 25° . Затем растворы



Калибровочный график для определения микроколичеств иттрия (III) (концентрация $MoO_4^{2-} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, этилгидразина — $5 \cdot 10^{-2}$ М; pH 1,4; $t = 25^\circ$).

Таблица 1

Определение иттрия (III) с использованием реакции восстановления молибдата этилгидразином*

Y (III), мкг/мл		Вероятное квадратичное отклонение
Введено	Найдено	
0,110	0,109	0,0129
0,289	0,290	0,0140
0,600	0,599	0,0138

* Число измерений равно 5.

перемешивали и записывали кривую изменения оптической плотности раствора сини в течение 9 мин, спустя 1 мин после помещения раствора в термостатируемую камеру фотоэлектроколориметра.

Для характеристики скорости реакции пользовались пропорциональной ей величиной изменения оптической плотности за определенное время: $\Delta = A_9 - A_2$, где A_9 — оптическая плотность на девятой минуте реакции, A_2 — на второй минуте. Мерой скорости реакции является $\delta\Delta$, равная разности скоростей реакции в присутствии иттрия (III) и без него. Данные по определению иттрия кинетическим методом с использованием реакции восстановления молибдата этилгидразином приведены в табл. 1. Чувствительность определения составляет $3 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл.

Таблица 2

Влияние посторонних ионов на результаты определения иттрия (III) ($C_{Y(III)} = 5,4 \cdot 10^{-4}$, $C_{MoO_4^{2-}} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{этилгидр} = 5 \cdot 10^{-2}$ М; pH 1,4)

Ион	$C_{Y(III)} : C_{иона}^*$	$\delta\Delta$	Ион	$C_{Y(III)} : C_{иона}$	$\delta\Delta$
Fe (II)	1:200	0,042	Hg (I)	1:20	0,042
	1:300	0,040		1:37	0,040
Zn (II)	1:150	0,042	Cr (III)	1:0,2	0,042
	1:200	0,040		1:0,4	0,039
Co (II)	1:150	0,042	Sb (V)	1:0,1	0,042
	1:200	0,040		1:0,2	0,039
Cd (II)	1:150	0,042	Pb (II)	1:0,2	0,042
	1:200	0,039		1:0,3	0,038
Ni (II)	1:1000	0,042	W (VI)	1:0,15	0,042
	1:1600	0,039		1:0,2	0,040
Sn (IV)	1:0,15	0,042	Y (V)	1:0,08	0,042
	1:0,2	0,040		1:0,8	0,046
Hg (II)	1:0,12	0,042	Pb ₄ ³⁻	1:12	0,042
	1:0,2	0,039		1:30	0,047

* Приведены два значения $C_{Y(III)} : C_{иона}$: первое — влияние постороннего иона еще не наблюдается, второе — его действие начинает проявляться.

Нами исследовано также влияние посторонних ионов на результаты определения иттрия (III). Данные о влиянии посторонних ионов на скорость реакции приведены в табл. 2.

Ионы Fe (II), Zn (II), Co (II), Cd (II), Ni (II) начинают замедлять реакцию при концентрациях, на 2—3 порядка превышающих концентрацию иттрия. Замедляющее действие ионов Hg (II), Cr (III), Sb (V), Pb (II), W (VI), которое проявляется при концентрациях, не превышающих концентрацию иттрия (III), вероятно, объясняется способностью этих ионов реагировать с MoO_4^{2-} и вследствие этого смещать равновесие образования иттриймолибденовой кислоты. Ускоряющее действие Y (V), PO_4^{3-} следует объяснить их способностью также образовывать легко восстанавливающиеся до сини гетерополиокислоты.

1. Яцимирский К. Б., Росоловски Щ. К., Крисс Е. Е. Определение микроконцентраций фосфата на основе каталитической реакции восстановления молибдата до молибденовой сини аскорбиновой кислотой (фотометрический вариант).— Журн. аналит. химии, 1970, 25, № 10, с. 324—331.
2. Руденко В. К. Скорость реакции восстановления молибдата различными восстановителями в присутствии гераманата.— Укр. хим. журн., 1976, 42, № 8, с. 800—803.
3. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа.— М.: Химия, 1967.—199 с.

Ворошиловградский
педагогический институт

Поступила
8 июля 1982 г.

В 1983 г. в ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКОВА ДУМКА» ВЫЙДЕТ КНИГА:

Омельченко С. И., Кадурина Т. И.
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ.

17 л. 2 р. 80 к.

В монографии рассмотрены методы модификации пленкообразующих полиуретанов различными классами полимерных соединений. Обобщены результаты исследований методов синтеза пленкообразующих полиуретанов, модифицированных эпоксидными олигомерами, ненасыщенными и кремнийорганическими соединениями. Приведены данные по формированию «сшитых» модифицированных полиуретановых пленкообразующих систем. Рассмотрено влияние модификатора на физико-химические, термические и защитные свойства модифицированных полиуретанов, показаны области их применения.

Для специалистов в области химии и технологии высокомолекулярных соединений.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАКАЗЫ НА ИЗДАНИЕ ПРИНИМАЕТ КНИЖНЫЙ МАГАЗИН ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКОВА ДУМКА» (252001, КИЕВ-1, ул. КИРОВА, 4), КОТОРЫЙ ВЫСЛАЕТ КНИГИ ИНОГОРОДНИМ ЗАКАЗЧИКАМ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖОМ.