УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XLIII, вып. 6

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

КИЕВ — 1978

УДК 543+535.379

ИНГИБИТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ МЕДИ (II) НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ ЛЮЦИГЕНИНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Дроков В. Г., Дубовенко Л. И.

Люцигенин (N,N′-диметилбиакридиний-нитрат, Lc) реагирует с перекисью водорода в щелочной среде с выделением света [1]. Микроколичества ионов Co (II), Bi (III), Mn (II) и некоторых других металлов [2] усиливают свечение при pH 12—13; медь (II) — в более щелочной среде, а при pH 12,5—13 является ингибитором хемилюминесцентной реакции [3], поэтому даже незначительные количества меди мешают определению висмута [4], марганца [5] и других металлов. Ингибиторное действие меди (II) связано с ее каталитическим влиянием на разложение H_2O_2 [3]. Введение ионов-катализаторов реакции люцигенина с H_2O_2 делает уменьшение концентрации перекиси под действием меди более заметным и дает возможность повысить чувствительность реакции на медь [6, 7].

Используя фотографический метод [2], мы изучили зависимость суммы свечения в системах Lc—Me^{n+}—H_2O_2 в присутствии Cu (II) и без нее от концентрации щелочи и других реагирующих компонентов. Это позволило установить оптимальные условия определения меди. Полученные результаты представлены в табл. 1. В ней указаны изученные ионы металлов, оптимальное pH их каталитического действия, оптимальное pH ингибиторного действия меди (II) на свечение в системе Lc—Me^{n+}—H_2O_2 оптимальные общие концентрации реагирующих компонентов (в *г·ион/л* или *г·моль/л*) и чувствительность реакции на медь (количество меди, которое вызывает эффект, в два раза превышающий среднее значение флуктуации фона).

Ингибиторное действие меди (II) во всех случаях проявляется в области pH 12,5—13. Наибольшее увеличение чувствительности реакции на медь достигается в присутствии Bi (III), а также Mn (II), для которых оптимальное pH каталитического действия ближе к pH ингибиторного действия Cu (II), чем у Co (II).

Таблица 1

Ингибиторное действие меди на свечение в системах Lc—Me^{n+}—H_2O_2

Me^{n+}	pH_{Me}	pH_{Cu}	$C_{Me^{n+}}$	$C_{Lc}\cdot 10^5$	$C_{H_2O_2}\cdot 10^2$	$C_{Cu^{2+}}$, *нг/мл*
—	—	12,7	—	15	0,3	15
Co^{2+}	13,5	12,7	$2\cdot 10^{-8}$	2	0,2	1—2
Mn^{2+}	13	12,7—13	$5\cdot 10^{-5}$	2	1,0	0,3—0,4
Bi^{3+}	12,3	12,6	$2\cdot 10^{-5}$	2,5	0,4	0,1—0,2

Методика определения меди в присутствии Bi (III) была следующей: в 20 кювет, помещенных в кюветодержатель, вводили по 0,1 *мл* $5\cdot 10^{-5}$-мол. раствора Lc и 0,1 *мл* $4\cdot 10^{-4}$-мол. раствора $Bi(NO_3)_3$. В первые 12 кювет вводили 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 *мл* 10^{-7}-мол. раствора $CuSO_4$ (по две параллельные пробы для построения калибровочного графика). В остальные кюветы прибавляли исследуемые на медь растворы, объемом не более 1,4 *мл*. При темно-красном свете кюветодержатель устанавливали на фотопластинку (изоортохром, 9×12 *см*, чувствительность 90 ед. ГОСТа) и в каждую кювету прибавляли заранее приготовленную смесь 0,2 *мл* 0,3-мол. раствора KOH, 0,2 *мл* 0,05-мол. раствора H_2O_2 и такого количества воды, чтобы конечный объем после

сливания был 2 *мл*. Через 10 мин. кюветы убирали, пластинку обрабатывали, как обычно. После высушивания интенсивность почернения пятен измеряли на микрофотометре МФ-2. Калибровочный график практически прямолинейный. Результаты определения — в табл. 2.

Таблица 2

Определение меди в присутствии висмута

Количество меди, *нг/мл*			Стандартное отклонение	Доверительный интервал (p=0,95)	Средняя относительная ошибка, %
Введено	Найдено	Среднее			
0,32	0,22; 0,28; 0,38; 0,43	0,33	0,10	±0,16	24
0,64	0,54; 0,60; 0,86	0,67	0,17	±0,42	19
1,27	1,10, 1,30; 1,40	1,27	0,14	±0,35	9
1,91	1,80; 1,90; 2,05	1,92	0,13	±0,32	5
(As)	1,02; 1,12; 1,27; 1,34	1,20	0,14	±0,22	10

Методику использовали для определения следов меди в высокочистом мышьяке (образец МХ-220). Предварительные данные о содержании примесей такие: Cu — $5\cdot10^{-6}$, Bi — $3\cdot10^{-5}$, Fe—$4\cdot10^{-6}$, Zn—$3\cdot10^{-5}$, Mg — $8\cdot10^{-6}$, Al — $1{,}5\cdot10^{-5}$, Si — $7{,}5\cdot10^{-4}$%. Навеску 0,9 *г* растворяли в HNO_3 («ос. ч.»), наполовину разбавленной очищенной HCl. Медь отделяли от других компонентов в виде диэтилдитиокарбамината экстракцией хлороформом в присутствии ЭДТА и цитрата при pH 8,5 по методике, описанной в [8]. Следы висмута, который экстрагируется вместе с медью, не мешают определению, так как висмут затем вводится в систему (не менее, чем в 1000-кратном по отношению к меди количестве). Хлороформный экстракт выпаривали в фарфоровом тигле, 4—5 раз обрабатывали HNO_3 марки «ос. ч.», прибавляя несколько капель H_2O_2 («ос. ч.»), выпаривали досуха, смачивали очищенной HCl и после удаления избытка кислоты выпариванием растворяли в бидистилляте. В аликвотной части полученного раствора определяли медь по ранее приведенной методике. Для построения калибровочного графика в раствор мышьяка, очищенный от меди, вводили рассчитанное количество меди и проводили все описанные выше операции. Результат определения — $(6{,}0\pm1{,}1)\cdot10^{-6}$% меди ($n$=4; p=0,95).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleu K. Eine neue Chemi—Luminescen z—Erschein—ung.—«Ang. Chem.», 1937, **47**, № 23, с. 410—411.
2. Бабко А. К. и др.—В кн.: Хемилюминесцентный анализ, К., «Техніка», 1966, с. 232, 166.
3. Дубовенко Л. И., Дроков В. Г. Влияние меди (II) на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода.—«Изв. вузов», Химия и хим. технология, 1972, **15**, № 3, с. 344—347 с ил.
4. Дубовенко Л. И. и др. Хемилюминесцентная реакция люцигенина с перекисью водорода в присутствии висмута (III).—«Ж. анал. х.», 1971, **26**, № 4, с. 784—786 с ил.
5. Дубовенко Л. И., Товмасян А. П., Євтушенко Н. Ф. Вплив іонів металів на хемілюмінесценцію люцигеніну з пероксидом водню в присутності мангану (II).— «Вісн. Київськ. ун-ту», 1971, № 12, с. 38—42 с ил.
6. Товмасян А. П., Дубовенко Л. И. Определение наногаммовых количеств меди хемилюминесцентным методом.—«Научный работник», 1973, № 2, с. 100—104 с ил.
7. Дроков В. Г., Дубовенко Л. И. Влияние меди (II) на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода в присутствии кобальта (II).— «Укр. хим. ж.», 1974, **40**, № 5, с. 549—550 с ил.
8. Сендел Е.— В кн.: Колориметрические методы определения следов металлов, М., «Мир», 1964, с. 393.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Украинская сельскохозяйственная академия

Поступила
23 мая 1977 г.